

51

Int. Cl. 2:

**C 08 L 75/04**

19 **BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND**

C 08 J 3/06

C 09 D 3/72

**DEUTSCHES PATENTAMT**



**DT 26 24 442 A 1**

11

# **Offenlegungsschrift 26 24 442**

21

Aktenzeichen:

P 26 24 442.8-43

22

Anmeldetag:

1. 6. 76

43

Offenlegungstag:

9. 12. 76

30

Unionspriorität:

32 33 31

2. 6. 75 USA 582946

2. 6. 75 USA 583085

54

Bezeichnung:

Wasserhaltige Dispersionen

71

Anmelder:

PPG Industries, Inc., Pittsburgh, Pa. (V.St.A.)

74

Vertreter:

Hann, M., Dipl.-Chem. Dr.rer. nat., Pat.-Anw., 6300 Gießen

72

Erfinder:

Scriven, Roger Louis; Chang, Wen-Hsuan; Gibsonia; Pa. (V.St.A.)

Prüfungsantrag gem. § 28 b PatG ist gestellt

**DT 26 24 442 A 1**

Dr. Michael Hann  
Patentanwalt  
Ludwigstrasse 67  
63 Giessen

H / E / W / D (923)

2624442

PPG Industries, Inc., Philadelphia, Pa., USA

---

WASSERHALTIGE DISPERSIONEN

---

Priorität: 2. Juni 1975 / USA / Ser.No. 582 946  
2. Juni 1975 / USA / Ser.No. 583 085

---

Die Erfindung betrifft Polyurethanharze, im besonderen in Wasser dispergierbare Polyurethanharze, die als Filmbildner verwendet werden können.

In Wasser dispergierbare Polyurethane sind bekannt. Beispielsweise ist in der US-PS 2 968 575 ein Verfahren beschrieben, nach dem NCO-Gruppen enthaltende Voraddukte in einer wässrigen Lösung eines Diamins unter Anwendung starker Scherkräfte mit Hilfe von oberflächenaktiven Mitteln emulgiert werden. Hierbei findet in dem Maße eine die Kette der Voraddukte verlängernde Reaktion statt, wie die wässrige Lösung des Diamins in die Emulsionströpfchen hineindiffundiert und mit dem Isocyanat reagiert. Der erhaltene Poly(urethanharnstoff) kann dann zu einer Beschichtungsmasse weiterverarbeitet werden. Dem Verfahren nach der US-PS 2 968 575 haftet der Nachteil an, dass zur Herstellung der Emulsion ein oberflächenaktives Mittel

609850/1085

verwendet werden muss. Das oberflächenaktive Mittel wandert in der Regel in den aus der Emulsion hergestellten Überzug mit hinein und kann dessen physikalische und chemische Eigenschaften ernstlich beeinträchtigen. Da bei schwachen Scherkräften oft instabile Produkte erhalten werden, hohe Scherkräfte daher erforderlich sind, kann man für die Herstellung des Materials die normalen Reaktionsgefäße in der Regel nicht verwenden.

Man hat ferner vorgeschlagen, voll ausreagierte Polyurethane mit eingebauten Salzgruppen, vermöge derer sie sich in Wasser dispergieren lassen, in einem organischen Lösungsmittel herzustellen. Beispielsweise ist in der US-PS 3 479 310 ein Verfahren beschrieben, nach dem ein von NCO-Gruppen freies Polyurethan mit voller Kettenlänge, das eingebaute ionische Salzgruppen enthält, ohne Zuhilfenahme eines oberflächenaktiven Mittels in Wasser dispergiert wird.

Jedoch lassen sich hochmolekulare Polyurethane mit erweiterter Kette nur sehr schwer in Wasser befriedigend dispergieren. Die erhaltenen Dispersionen sind ziemlich grobteilig und benötigen zu ihrer Beständigkeit einen hohen Gehalt an Salzgruppen. Diesem hohen Gehalt an Salzgruppen zufolge erhält man normalerweise Überzüge, die gegen Feuchtigkeit empfindlich sind. Da die hochmolekularen Polyurethane im allgemeinen eine hohe Viskosität haben, muss man ihnen überdies durch eine Verdünnung mit organischen Lösungsmitteln den Viskositätsgrad geben,

der erforderlich ist, wenn sie ohne starke Scherkräfte dispergiert werden sollen. Das überschüssige Lösungsmittel muss später durch Dampfdestillation oder auf anderem Weg entfernt werden. Hiergegen haben die Polyurethandispersionen nach der Erfindung, die auf die Weise hergestellt werden, dass man ein teilweise umgesetztes niedrigmolekulares Voraddukt, das NCO-Gruppen und saure Salzgruppen enthält, in einem wässrigen Medium dispergiert und sodann im selben Medium seine Kette verlängert, eine aus feinen Teilchen bestehende dispergierte Phase. Es wurde festgestellt, dass durch die Kettenverlängerung in einem wässrigen Medium nur ein relativ geringer Prozentsatz von Salzgruppen benötigt wird, um eine befriedigende Dispersion zu erhalten. Zudem haben die niedermolekularen praepolymeren Stoffe so niedrige Viskositäten, dass sie bei Zimmertemperatur oder in Gegenwart von kleinen Mengen organischer Lösungsmittel zufriedenstellend dispergiert werden können. Eine Verlängerung der Kette in Wasser macht ferner ein weiteres Lösungsmittel entbehrlich. Man nimmt an, dass die auf diese Weise hergestellten Polyurethane geknäulte Moleküle haben.

Für den Gedanken, die Kette eines NCO-Gruppen enthaltenden Voraddukts mit eingebauten Salzgruppen in Wasser mit einem organischen Polyamin zu verlängern, war die Annahme bestimmend, dass durch die Umsetzung von Polysäuren mit Polyaminen Gele erhalten werden. Dieses Verfahren zur Herstellung von vernetzten Polyurethanen ist in der kana-

dischen Patentschrift 837 174 beschrieben. Nach dieser Patentschrift werden wässrige Dispersionen von stark vernetzten Polyurethanen hergestellt. Hier-nach wird zur Herstellung der Polyurethane ein NCO-Gruppen enthaltendes Voraddukt mit eingebauten Salzgruppen in Wasser dispergiert und das Voraddukt dann in Wasser mit einem Polyamin zu einem stark vernetzten Produkt umgesetzt. Man kann zur Vernetzung auch mehrwertige Gegenionen zu den ionischen Gruppen des Polymeren verwenden. Das Verfahren nach der kanadischen Patentschrift 837 174 unterscheidet sich von der vorliegenden Erfindung darin, dass nach ihm stark vernetzte Polyurethane, nach dieser dagegen nicht-gelierte, in Lösungsmitteln lösliche Polyurethane erhalten werden. Stark vernetzte Produkte sind unerwünscht, weil sie in Lösungsmitteln nicht löslich sind und nicht ohne weiteres zu endlosen Filmen koaleszieren. Für Überzugs- oder Klebezwecke muss ein Gel vermieden werden. Der kanadischen Patentschrift 837 174 sind Angaben zur Herstellung von nicht-gelierten filmbildenden Polyurethanen nicht zu entnehmen.

Die US-PS 3 868 350 beschreibt sedimentierende wässrige Lösungen thermoplastischer Polyharnstoffpulver, die dadurch hergestellt werden, dass man freie NCO-Gruppen und ionische Gruppen enthaltende Polyurethane mit primären und / oder sekundären aliphatischen Diaminen und / oder Dicarbonsäure-bis-hydrazid bei einem NH:NCO - Verhältnis von 0,1:0,95 in Gegenwart von Wasser umsetzt.

In dieser Patentschrift werden die Schwierigkeiten genannt, die es bereitet, nicht-gelierte oder nicht-vernetzte Polyurethane dadurch herzustellen, dass man NCO-Gruppen enthaltende Polymere mit Kettenverlängerern in Gegenwart von Wasser weiter umsetzt. Das Mittel, das nach der US-PS 3 868 350 zur Herstellung nicht-gelierter Produkte verwendet wird, besteht darin, dass man ein NCO-Gruppen enthaltendes Polymeres mit einem spezifischen Salzgehalt mit einem in stöchiometrischen Unterschuß verwendeten Kettenverlängerer umsetzt. Das polymere Endprodukt muss einen bestimmten Gehalt an Urethan, Harnstoff und Salzgruppen haben. Obwohl die erhaltenen Produkte nicht geliert sind, sind ihnen zahlreiche Nachteile eigen. Die Produkte setzen sich ab und sind daher keine stabilen Dispersionen.

Da die Produkte nach der US-PS 3 868 350 ferner mit spezifischen Kettenverlängerern in einem stöchiometrischen Unterschuß hergestellt werden und da sie einen bestimmten Gehalt an Urethan, Harnstoff und Salzgruppen haben müssen, sind ihre physikalischen und chemischen Eigenschaften auf einen engen Raum beschränkt. Ferner hat das Voraddukt keine hochaktiven Wasserstoffgruppen, beispielsweise OH oder  $\text{NH}_2$  zu seiner weiteren Härtung mit Melamin, Epoxygruppen oder Polyisocyanaten. Ausserdem kann das sedimentierte Produkt bei der Herstellung von Überzügen nicht ohne starkes Erhitzen in Pulverform oder ohne starke organische Lösungsmittel zum Lösen der Pulver verwendet werden. Daher kann es nicht mit den üblichen Techniken,

beispielsweise durch Aufsprühen, Eintauchen, elektrische Ablagerung oder elektrostatisches Aufsprühen, aufgetragen werden. Diese Produkte nach der US-PS 3 868 350 sind thermoplastisch. Von wärmehärtbaren Produkten ist darin nicht die Rede. Mit den Überzügen aus den Produkten nach der vorliegenden Erfindung werden viele der bestehenden Nachteile überwunden. Bei vielen Anwendungen erhält man Überzüge mit ausgezeichneten Eigenschaften, beispielsweise solche mit höherem Glanz, längerer Haltbarkeit und besserer Haftfestigkeit.

Aus dem Gesagten ergibt sich, dass in Wasser dispergierte nicht-gelierte Polyurethane bisher mit zahlreichen Mängeln behaftet gewesen sind. Es ist überraschend, dass man nach der vorliegenden Erfindung nicht-gelierte Polyurethandispersionen herstellen kann. Ferner sind die Polyurethandispersionen nach der Erfindung den herkömmlichen Polyurethandispersionen überraschenderweise auch überlegen, da sie von vielen Nachteilen frei sind, die diesen anhaften. Die Polyurethandispersionen nach der Erfindung sind nicht-gelierte, in Lösungsmitteln lösliche Stoffe und als solche ausgezeichnete Filmbildner. Sie lassen sich leicht herstellen. Zur Herstellung einer den Anforderungen entsprechenden Dispersion bedarf es keiner oberflächenaktiven Mittel, keiner starken Scherkräfte, keiner hohen Temperaturen und keiner überschüssigen Mengen von organischen Lösungsmitteln. Die Polyurethandispersionen nach der Erfindung sind stabil und setzen sich nicht ab. Dies bedeutet, dass die dispergierte Phase in Dispersion bleibt und keine

harten Sedimente ausscheidet. Die Dispersionen können nicht mit gebräuchlichen Mitteln filtriert werden. Die Polyurethane nach der Erfindung können, obwohl in Wasser hergestellt, als Überzug aufgetragen werden, der nach dem Härten unempfindlich gegen Luftfeuchtigkeit und Nässe ist. Wir haben es hier mit einem ungewöhnlichen Zusammen-treffen von Eigenschaften zu tun. Man kann mit den Poly-urethandispersionen nach der Erfindung gehärtete Über-züge mit vorzüglichen elastomeren Eigenschaften herstellen. Genannt seien eine hohe Reißfestigkeit, eine gute Reißdehnung, eine ausgezeichnete Schlagzähigkeit und Härte und ausser-dem eine ausgezeichnete Beständigkeit gegen Lösungsmittel und Luftfeuchtigkeit.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine nicht-sedimen-tierende wässrige Dispersion eines ohne die Verwendung eines Emulgators dispergierbaren nicht-gelierten Poly-urethans. Man stellt die Dispersion auf die Weise her, dass man

- (A) ein Polymeres, das neben NCO-Gruppen Salzgruppen und in der Form von Hydroxylgruppen, Thiogruppen sowie primären und sekundären Aminen hochaktiven Wasserstoff enthält und ein Wasserstoffäquivalenzgewicht von 10000 oder weniger hat in Gegenwart von Wasser mit
- (B) einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung, die mindestens ein mit den NCO-Gruppen schneller als Wasser reagierendes Wasserstoffatom hat, zu einem



Polyurethan mit einer "intrinsic" Viskosität (im folgenden "innere Viskosität" genannt) von 4,0 dl/g umgesetzt.

In einer ersten Ausführungsform der Erfindung erhält man hochmolekulare Stoffe für die Herstellung von thermoplastischen Überzugsmassen auf die Weise, dass man

- (A) ein im wesentlichen vollständig umgesetztes Polymeres, das NCO-Gruppen und Salzgruppen mit einwertigen Gegenionen enthält, das ein Salzgruppenäquivalenzgewicht von 6000 oder weniger hat, das im wesentlichen frei von aktivem Wasserstoff ist und das aus
- (1) einem organischen Polyisocyanat und
  - (2) einem hochaktiven Wasserstoff enthaltendem Material

hergestellt ist, wobei das organische Polyisocyanat und das hochaktiven Wasserstoff enthaltende Material eine Gesamtmenge von nicht mehr als einem Gramm-Mol Verbindungen enthält, die eine mittlere Funktionalität von 3 oder mehr auf 500 g des organischen Polyisocyanats und aktiven Wasserstoff enthaltenden Materials haben, und wobei das NCO-Gruppen enthaltende Polymere im Verhältnis der NCO-Gruppen zum aktiven Wasserstoff ein Äquivalenzgewicht von mindestens 4:3 hat, in Gegenwart von Wasser mit

- (B) einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung, die eine Wasserstofffunktionalität von 2 oder weniger hat und in der der aktive Wasserstoff mit den NCO-Gruppen schneller reagiert als Wasser zu einem Polyurethan mit einer inneren Viskosität von weniger als 2,0 dl/g

609850/1085

umgesetzt.

In einer zweiten Ausführungsform der Erfindung erhält man für die Herstellung von wärmehärtbaren Überzügen verwendbare Produkte auf die Weise, dass man

- (A) ein teilweise umgesetztes Voraddukt, das neben NCO-Gruppen Salzgruppen und in der Form von Hydroxylgruppen, Thiogruppen sowie primären und sekundären Aminen hochaktiven Wasserstoff enthält und ein Wasserstoff-Äquivalenzgewicht von 10000 oder weniger hat, in Gegenwart von Wasser mit
- (B) einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung, die mindestens ein mit den NCO-Gruppen schneller als Wasser reagierendes Wasserstoffatom hat, zu einem Polyurethan mit einer inneren Viskosität von 4 dl / g umgesetzt.

Die nach der zweiten Ausführungsform der Erfindung erhaltenen Polyurethane werden zusätzlich mit einem Härter, beispielsweise einem Amin-Aldehyd-Kondensationsprodukt, einem Phenol-Aldehyd-Kondensationsprodukt, einem Polyisocyanat oder einem Epoxygruppen enthaltenden Material zu einem wärmehärtbaren Produkt umgesetzt. Man kann die Polyurethane andererseits so formulieren, dass im Polymerenmolekül selber Härtergruppen enthalten sind.

Man kann die Polyurethane nach der ersten Ausführungsform der Erfindung auch in wärmehärtbarer Form herstellen, und ihnen zu diesem Zweck ein geeignetes Härtungsmittel zumischen oder, wie vorstehend beschrieben, ein eingebautes Härtungsmittel verwenden.

Die Polyurethane nach der Erfindung sind, anders als es nach der einschlägigen Literatur, beispielsweise der US-PS 3 479 310, hätte erwartet werden können, in wässrigem Medium hervorragend dispergierbar. Unter einer besseren oder einer verbesserten Dispergierbarkeit versteht man, dass die Polyurethane in Wasser mit verhältnismässig wenig sauren Salzgruppen dispergiert werden können und eine aus feinen Teilchen bestehende Phase bilden. Ohne Bindung an eine Theorie wird angenommen, dass die verbesserte Dispergierbarkeit der Produkte nach der Erfindung darauf beruht, dass

- (1) das NCO-Gruppen enthaltende Voraddukt ein relativ niedriges Molekulargewicht hat und dass
- (2) beim Dispergieren die niedrigmolekularen Voraddukte in Wasser dieses in Konkurrenz mit dem kettenverlängernden Mittel mit den NCO-Gruppen reagiert.

Wenn auch das kettenverlängernde Mittel stärker mit den NCO-Gruppen reagiert als Wasser, schreibt man diesem in vielen Fällen doch in einem geringeren Grad eine Harnstoffbindungen und Carbaminsäuresalze bildende Reaktion zu. Die überraschend gute Dispergierbarkeit der erfindungsgemässen Produkte und ihre Eigenschaften sind schwer zu erklären. Es wird angenommen, dass sie diesen Reaktionen zuzuschreiben sind. Dass Wasser an der Reaktion teilnimmt, kann man feststellen, wenn man ein NCO-Gruppen enthaltendes Voraddukt zum einen in einem Gemisch aus einem kettenverlängernden Mittel und Wasser, zum anderen in Wasser dispergiert, worauf man dieser zweiten Dispersion ein kettenverlängerndes Mittel zusetzt. In beiden Fällen ist bei der Verwendung

einer dem Voraddukt äquivalenten Menge des kettenverlängernden Mittels die nach Abschluss der Kettenverlängerung bewirkenden Reaktion verbleibende Menge des kettenverlängernden Mittels ein Indiz für die Nebenreaktionen des NCO-Gruppen enthaltenden Voraddukts mit Wasser. Der Grad der Reaktion mit Wasser wird bestimmt von dem Maß, in dem man das kettenverlängernde Mittel stärker mit den NCO-Gruppen reagiert als Wasser, vom Mengenverhältnis des in der Dispersion vorhandenen Wassers und kettenverlängernden Mittels und von der Zeit, während der das NCO-Gruppen enthaltende Voraddukt bereits in Wasser dispergiert ist, bevor ein kettenverlängerndes Mittel zugesetzt wird.

Während es verhältnismässig einfach ist, gelierte Produkte von der in der kanadischen PS 837 174 beschriebenen Art herzustellen, bereitet die Herstellung von nicht-gelerten Produkten Schwierigkeiten.

Beim Arbeiten nach der beschriebenen ersten Ausführungsform der Erfindung werden zur Herstellung eines nicht-gelierten Produktes die Reaktionsbedingungen streng eingehalten und die Reaktanten sorgfältig ausgewählt. Ob ein Reaktionsgemisch geliert oder nicht, ist im vorhinein schwer zu bestimmen. Nur auf dem Versuchsweg lässt sich feststellen, ob ein Reaktantengemisch unter bestimmten Reaktionsbedingungen geliert. Jedoch können einige allgemeine Richtlinien gegeben werden. Wie es an anderer Stelle näher beschrieben werden wird, wird das NCO-Gruppen

enthaltende Polymere auf die Weise hergestellt, dass man ein organisches Polyisocyanat und eine aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung miteinander umsetzt, wobei diese Verbindung im Durchschnitt mindestens zwei aktive Wasserstoffatome enthält. Danach behandelt man das erhaltene Voraddukt zur Verlängerung seiner Kette in Wasser mit einer anderen aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung, beispielsweise mit einem organischen Amin. Wenn man das Polyisocyanat und die aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung in einem Äquivalenzverhältnis von etwa 4:3 einsetzt und die Reaktion zu Ende durchführt, erhält man bei der Herstellung des NCO-Gruppen enthaltenden Polymeren ein sehr hochmolekulares Voraddukt, das sich schwer dispergieren lässt. Wenn einer der beiden Reaktanten trifunktional ist oder eine noch höhere Funktionalität hat oder wenn dies für beide Reaktanten gilt, ist das Produkt in den meisten Fällen ein Gel und nicht dispergierbar. Wenn die Reaktanten dagegen difunktional sind oder in beträchtlicher Menge monofunktionale Bestandteile enthalten, die die mittlere Funktionalität des Systems herabsetzen, und wenn durch eine entsprechende Regelung der Reaktionsbedingungen das Molekulargewicht begrenzt wird, erhält man ein leicht dispergierbares Voraddukt, dessen Kette dann zur Erzeugung eines verwendbaren Produktes im gewünschten Maße verlängert werden kann. Jedoch muss sorgfältig auf die Funktionalität der Reaktanten, die Menge des kettenverlängernden Mittels und die Reaktionsbedingungen geachtet werden. Ein kettenverlängerndes Mittel mit einer mittleren Funktionalität von

mehr als 2 würde ein hochmolekulares Produkt wahrscheinlich gelieren, wenn es in stöchiometrischer Menge auf die nicht umgesetzten NCO-Gruppen des Voraddukts einwirken würde. Jedoch könnte ein Gelieren wahrscheinlich verhindert werden, wenn das kettenverlängernde Mittel in einem genügenden Überschuss verwendet würde oder wenn eine genügende Menge eines monofunktionalen Kettenverlängerers oder eines Kettenverlängerers mit gänzlich anderen reaktiven Gruppen verwendet würde, um die mittlere Funktionalität des kettenverlängernden Mittels herabzusetzen. In den meisten Fällen bietet die Verwendung eines monofunktionalen Kettenverlängerers allein keine Probleme. Man erhält hierbei in der Regel ein nicht-geliertes Produkt.

Nach der beschriebenen zweiten Ausführungsform der Erfindung wird die Praepolymerenreaktion vor ihrer Beendigung unterbrochen, beispielsweise nach etwa 25 bis 75 % ihres Gesamtablaufs. Auf diese Weise wird sowohl ein Gelieren als auch die Bildung unbeständiger Produkte verhindert. Man kann die Reaktion einfach dadurch unterbrechen, dass man das teilweise umgesetzte Polymere nach Erreichen des gewünschten Zeitpunktes im Reaktionsablauf in einem Gemisch aus Wasser und einem kettenverlängernden Mittel dispergiert. Das so erhaltene Produkt ist nicht geliert und hat ein niedriges Molekulargewicht. Es enthält sowohl freies Isocyanat als auch hochaktiven Wasserstoff. Man kann es durch die Verlängerung seiner Ketten mit mono- und difunktionalen Mitteln zu einem nicht-gelierten Produkt weiterverarbeiten. Ein Ver-

längern der Kette mit trifunktionalen Kettenverlängerungsmitteln oder solchen von einer noch höheren Funktionalität ist riskant. Für die Gelbildung bestimmend sind der Punkt, an dem die Praepolymerenreaktion vor ihrem Abbruch angelangt war, die mittlere Funktionalität der bei der Herstellung des Voraddukts verwendeten Reaktanten, die Funktionalität, die Menge und die Art des kettenverlängernden Mittels, die löslich machende Wirkung der verwendeten Gegenionen und die jeweilige Art der Zugabe. Mehr über die diesem hochkomplizierten Reaktionssystem innewohnende Neigung zur Gelbildung sollte durch empirische Versuche im Laboratoriumsmaßstab festgestellt werden. Hierbei müssen die Versuchsbedingungen sorgfältig beachtet werden.

Die Polyurethandispersionen nach der Erfindung sind nicht geliert und ohne die Verwendung eines Emulgators herstellbar. Der Ausdruck "nicht-geliert" besagt, dass das dispergierte Harz von Vernetzungen praktisch frei ist und, ohne Depolymerisierung in einem geeigneten Lösungsmittel gelöst, eine innere Viskosität hat. Die innere Viskosität eines solchen Produktes ist ein Maß für das Molekulargewicht. Ein geliertes Polyurethan hat hiergegen wegen seines praktisch unbegrenzten Molekulargewichts eine innere Viskosität, die für eine Messung zu hoch ist.

Man bestimmt die innere Viskosität verschiedener Harze nach eingeführten Methoden. So kann man die innere Vis-

kosität der Harze nach der Erfindung auf die Weise bestimmen, dass man Harz ansäuert, das wässrige Lösungsmittel durch Verdampfen oder Dekantieren entfernt, den angesäuerten Harzfeststoff dann in N-Methylpyrrolidon oder einem anderen geeigneten Lösungsmittel in einer Konzentration von 8 bis 30 % löst, diese Lösung mit Dimethylformamid auf eine Konzentration von 0,5 % und 0,25 % verdünnt und das Harz dann zur Bestimmung der verminderten Viskosität durch ein Kapillarviskosimeter schickt.

Man bestimmt die innere Viskosität des Harzes nach der folgenden Gleichung

$$[\eta] = [\eta \text{ reduziert}]_{c=0} = [\eta \text{ reduziert}]_{0,25} +$$

$$\left[ [\eta \text{ reduziert}]_{0,25} \quad [\eta \text{ reduziert}]_{0,50} \right] = 2 [\eta \text{ reduziert}]_{0,25}$$

$$[\eta \text{ reduziert}]_{0,50}$$

In der Gleichung bezeichnet  $[\eta]$  die innere Viskosität  $[\eta \text{ reduziert}]_{0,25}$  die verminderte Viskosität bei einer Konzentration von 0,25 % und  $[\eta \text{ reduziert}]_{0,50}$  die verminderte Viskosität bei einer Konzentration von 0,50 %. Die allgemein gebräuchlichen Methoden zur Bestimmung von verminderten Viskositäten sind in der Literatur beschrieben, beispielsweise im "Textbook of Polymer Science"



von Billmeyer, erschienen bei Interscience Publishers, New York, 1957, Seiten 79 - 81.

Die nicht-gelierten Polyurethanpolymeren nach der Erfindung haben innere Viskositäten von weniger als 4,0 dl / g, bevorzugt von weniger als 2,0 dl / g. Im günstigsten Fall liegen die inneren Viskositäten im Bereich von 0,1 bis 1,5 dl / g. Die inneren Viskositäten werden bei anionischen Polymeren an der sauren Form des Polymeren, bei nicht-quaternären kationischen Polymeren an der basischen Form des Polymeren und bei quaternären Polymeren an der ionischen Form des Polymeren bestimmt.

Dass das Polyurethan ohne Emulgator dispergiert werden kann, besagt, dass es bei der Herstellung der Polyurethandispersion nicht des Zusatzes eines solchen Emulgators oder oberflächenaktiven Stoffes bedarf, um der Dispersion Stabilität zu verleihen. Selbstverständlich können Emulgatoren nach Wunsch verwendet werden. Bei einem hohen Salzgruppen-Äquivalenzgewicht kann ein Emulgator nach Wunsch in geringer Menge verwendet werden. Polyurethandispersionen nach der Erfindung sind in der Regel sehr stabil, das heisst, sie flocken nicht aus und sedimentieren nicht. Sie können mit den herkömmlichen Mitteln nicht filtriert werden.

Als organisches Polyisocyanat kann man nach der Erfindung ein aliphatisches oder ein aromatisches Polyisocyanat oder

ein Gemisch aus beiden verwenden. Aliphatische Polyisocyanate werden bevorzugt verwendet, da sie, wie sich gezeigt hat, den Überzügen eine höhere Farbbeständigkeit verleihen. Auch Diisocyanate werden mit Vorzug verwendet. Jedoch kann man an ihrer Stelle oder in Verbindung mit Diisocyanaten und / oder Monoisocyanaten auch höhere Polyisocyanate verwenden. Wie an anderer Stelle gesagt, spielt die mittlere Funktionalität der zur Herstellung von in Wasser dispergierbaren Polyurethanen verwendeten Reaktanten eine Rolle bei der Steuerung der Neigung des Polymeren zu gelieren. Wenn Polyisocyanate von einer höheren Funktionalität verwendet werden, sollte in kleinerer Menge ein monofunktionales Isocyanat zugegen sein, damit die mittlere Funktionalität herabgesetzt wird. Als Beispiele geeigneter höherer Polyisocyanate seien 1,2,4-Benzoltriisocyanat und Polymethylenpolyphenylisocyanat, als Beispiele geeigneter Monoisocyanate Cyclohexylisocyanat und Phenylisocyanat, als Beispiele geeigneter aromatischer Diisocyanate 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat und Tolylendiisocyanat und als Beispiele geeigneter aliphatischer Diisocyanate geradkettige aliphatische Diisocyanate, beispielsweise 1,6-Hexamethylen-diisocyanat, genannt. Auch cycloaliphatische Diisocyanate sind geeignet. Man verwendet sie sogar mit Vorzug, weil sie dem Produkt Farbbeständigkeit und Härte verleihen. Als Beispiele seien Isophorondiisocyanat und 4,4'-Methylen-bis-(cyclohexylisocyanat) genannt. Dieses besondere Polyisocyanat wird bevorzugt verwendet. Es ist ein Erzeugnis der E. I. Du Pont de Nemours Company und unter dem Warenzeichen HYLENE W<sup>®</sup> auf dem Markt erhältlich.

609850/1085

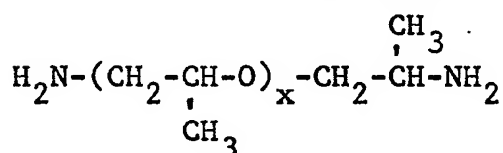
Man kann auch Thioisocyanate, die den vorgenannten Verbindungen entsprechen, sowie Mischverbindungen, die sowohl eine Isocyanatgruppe als auch eine Thioisocyanatgruppe enthalten, verwenden.

Zur Herstellung der teilweise umgesetzten Polymeren nach der Erfindung kann man zur Reaktion mit dem organischen Polyisocyanat jede geeignete hochaktiven Wasserstoff enthaltende organische Verbindung verwenden. Zu hochaktivem Wasserstoff zählen auch Wasserstoffatome, die an Sauerstoff, Stickstoff oder Schwefel gebunden sind. Geeignete Verbindungen sind daher solche, die mindestens zwei -OH, -SH, -NH und -NH<sub>2</sub> Gruppen haben. Diese Gruppen können mit einem aliphatischen, einem aromatischen oder einem cycloaliphatischen Rest oder mit mehreren, diese Reste enthaltenden Gruppen verbunden sein. Ausgeschlossen sind Carbonyl-, Phosphenyl- und Sulfonyl-Bindungen.

Als Beispiele solcher Verbindungen seien Amine, näherhin Polyamine, Aminoalkohole und Derivate mit einer Mercapto-Gruppe in der Endstellung, sowie Alkohole, näherhin Polyhydroxyverbindungen (Polyole), genannt. Die letzteren werden, da sie leicht mit Polyisocyanaten reagieren, mit Vorzug verwendet. Mit Alkoholen und Aminen treten im allgemeinen keine Nebenreaktionen ein. Sie liefern ohne Nebenprodukte höhere Ausbeuten an Urethan- oder Harnstoffprodukten, die hydrolytisch beständig sind. Auch die Polyole stehen in grosser Zahl und Mannigfaltigkeit zur Verfügung. Man kann, indem man unter ihnen eine geeignete Auswahl trifft,

den Produkten ein weites Spektrum von Eigenschaften geben. Überdies besitzen Polyole eine erwünscht hohe Reaktionsgeschwindigkeit mit Polyisocyanaten. Man kann sowohl gesättigte als auch ungesättigte aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindungen verwenden. Man gibt jedoch gesättigten Verbindungen wegen ihrer besseren Auftragbarkeit den Vorzug.

Als Amine kann man bei der Herstellung der erfindungsgemässen Urethane primäre oder sekundäre Diamine oder Polyamine verwenden, in denen die mit den Stickstoffatomen verbundenen Reste gesättigte oder ungesättigte aliphatische, alicyclische, aromatische, aromatisch substituierte, aliphatische, aliphatisch substituierte aromatische oder heterocyclische Gruppen sein können. Auch Mischamine mit unterschiedlichen Resten, beispielsweise aromatischen und aliphatischen Resten, können verwendet werden. Mit dem Kohlenstoffatom können auch nicht-reaktive Gruppen verbunden sein, beispielsweise Sauerstoff-, Schwefel-, Halogen- oder Nitrosogruppen. Als Beispiele geeigneter aliphatischer und alicyclischer Diamine seien 1,2-Äthylendiamin, 1,2-Propylendiamin, 1,8-Menthandiamin, Isophorondiamin, Propan-2,2-cyclohexylamin und Methan-bis-(4-cyclohexylamin) und



genannt. In der Formel steht x für 1 bis 10.

Man kann auch aromatische Diamine, beispielsweise die Phenylendiamine und die Toluoldiamine, verwenden. Als Beispiele seien o-Phenylendiamin und p-Tolyldiamin genannt. Auch N-Alkyl- und N-Arylderivate der genannten Amine können verwendet werden, beispielsweise N,N'-Dimethyl-o-phenylendiamin, N,N'-Di-p-tolyl-m-phenylendiamin und p-Aminodiphenylamin.

Man kann auch aromatische Diamine verwenden, in denen die aromatischen Ringe durch Valenzbindungen miteinander verbunden sind, beispielsweise 4,4'-Biphenyldiamin, Methylendianilin und Monochlormethylen.

In manchen Fällen ist es zweckmässig, in Ketonen gelöste Amine zu verwenden, weil man hierdurch die Reaktionsbedingungen besser unter Kontrolle halten kann.

Ausser den oben erwähnten Aminen kann man auch Hydrazine und Hydrazide von der an späterer Stelle beschriebenen Art verwenden.

Als hochaktiven Wasserstoff abgebende Verbindungen können auch Aminoalkohole, Derivate mit endständigen Mercapto-  
gruppen, Hydroxysäuren und Aminosäuren verwendet werden. Als Beispiele seien Monoäthanolamin, Aminopropionsäure, N-(Hydroxyäthyl)-äthylendiamin, 4-Hydroxybenzoesäure, p-Aminophenol und Dimethylolpropionsäure genannt. Wenn Aminosäuren verwendet werden, muss ein basischer Stoff

mitverwendet werden, damit die mit NCO-Gruppen reagierenden Amine aus Zwitterionenkomenplexen freigesetzt werden.

Die hochaktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung kann gewünschtenfalls solche funktionalen Gruppen enthalten, die auf das Produkt härtend einwirken können. Als Beispiele seien hochaktiven Wasserstoff enthaltende Verbindungen mit acrylischer Doppelbindung genannt. Durch die Verwendung solcher Verbindungen kann ein Überzug mit Vinylmonomeren unter UV-Licht gehärtet werden. Verschiedene Härtemethoden werden in Einzelheiten an späterer Stelle beschrieben werden.

Die Polyhydroxylverbindungen oder Polyole können niedrigmolekular oder hochmolekular sein und mittlere Hydroxylzahlen zwischen etwa 1000 und 10, vorzugsweise zwischen etwa 500 und 50 nach ASTM-E-222-67, Methode B, haben. Die Bezeichnung "Polyol" steht hier für Stoffe, die durchschnittlich zwei oder mehr Hydroxylgruppen pro Molekül enthalten.

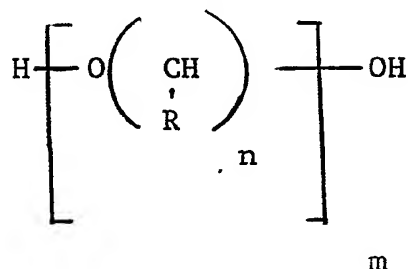
Die Polyole umfassen niedrigmolekulare Diole, Triole und höhere Alkohole sowie niedrigmolekulare amidhaltige Polyole und höherpolymere Polyole, beispielsweise Polyesterpolyole, Polyätherpolyole und Hydroxylgruppen enthaltende Acrylestermischpolymere.

Die für die Zwecke der Erfindung geeigneten niedrigmolekularen Diole, Triole und höheren Alkohole sind einschlägig bekannt. Sie haben Hydroxylzahlen von 200 und mehr, in der Regel solche im Bereich von 1500 bis 200. Zu diesen Verbindungen zählen aliphatische Polyole, im besonderen Alkylenpolyole mit 2 bis 18 Kohlenstoffatomen. Als Beispiele seien Äthylenglycol und 1,4-Butandiol sowie cycloaliphatische Polyole, wie 1,2-Cyclohexandiol und Cyclohexandimethanol genannt. Als Beispiele von Triolen und höheren Alkoholen seien Trimethylolpropan und Pentaerithrit genannt. Geeignet sind auch Polyole mit Ätherbindungen, beispielsweise Diäthylenglycol und oxalkyliertes Glyzerin.

Wenn man ein Produkt von hoher Flexibilität und guter elastomerer Beschaffenheit herstellen will, sollte dem teilweise umgesetzten NCO-Polymeren zweckmässig eine bestimmte Menge eines höher molekularen polymeren Polyols zugesetzt werden. Ein solches polymeres Polyol sollte überwiegend linear sein, das heisst, keine trifunktionalen Bestandteile oder Bestandteile von einer noch höheren Funktionalität enthalten, damit ein Gelieren des entstehenden polymeren Produkts verhindert wird. Es sollte ferner eine Hydroxylzahl von 200 und weniger, vorzugsweise eine solche im Bereich von etwa 150 bis 30, haben.

Am besten geeignet als polymere Polyole sind Polyalkylenätherpolyole unter Einschluss der Thioäther, Polyesterpolyole unter Einschluss von Polyhydroxypolyesteramiden und Hydroxylgruppen enthaltenden Polycaprolactonen sowie Hydroxylgruppen enthaltende Acrylestermischpolymere.

Geeignet ist jedes Polyalkylenätherpolyol, das der folgenden Formel entspricht:



In dieser Formel steht R für Wasserstoff oder eine niedere Alkylgruppe unter Einschluss gemischter Substituenten; n für eine Zahl von 2 bis 6 und m für eine Zahl von 2 bis 100 oder höher. Eingeschlossen sind die Poly(oxytetramethylen)glycole, die Poly(oxyäthylen)glycole, die Poly(propylen)glycole und das Reaktionsprodukt von Äthylen-glycol mit einem Gemisch aus Propylenoxid und Äthylenoxid.

Auch Polyesterpolyole können für die Zwecke der Erfindung als Polyolkomponente verwendet werden. Man kann die Polyesterpolyole auf die Weise herstellen, dass man organische Polycarbonsäuren oder deren Anhydride mit organischen Polyolen verestert. Üblicherweise verwendet man hierbei aliphatische oder aromatische zweibasische Säuren bzw. Diole.

Vorzugsweise wird dem Polyester zumindest als Teil der Säurekomponente eine aliphatische Dicarbonsäure zugegeben.

Ausser den aus mehrbasischen Säuren und Polyolen hergestellten Polyesterpolyolen kann man auch Polyester vom Typ der



Polycaprolactone verwenden. Diese Produkte erhält man, wenn man ein cyclisches Lacton, beispielsweise  $\epsilon$ -Caprolacton, mit einem Polyol oder einer Hydroxysäure umsetzt. Produkte dieser Art sind in der US-PS 3 169 945 beschrieben. Obwohl dies nicht in dieser Patentschrift gesagt ist, kann auch das Reaktionsprodukt aus einem cyclischen Lacton und einem Säure enthaltenden Polyol verwendet werden. Auch das nach der US-PS 3 832 333 durch die Umsetzung von Harnstoff mit Caprolacton erhaltene Produkt kann verwendet werden.

Ausser den höher-molekularen Polyäther- und Polyesterpolyolen können auch Hydroxylgruppen enthaltende Acryl-estermischpolymere verwendet werden.

Die höher-polymere Polyolkomponente wird zweckmässig mit dem oben beschriebenen niedrig-molekularen Polyol zusammengegeben. Es wurde festgestellt, dass durch das Mischen von hochmolekularen und niedrig-molekularen Polyolen in dem NCO-Gruppen enthaltenden Voraddukt hervorragende Eigenschaften erhalten werden können. Bevorzugt ist das polymere Polyol die Hauptkomponente. Es ist auf das Gesamtgewicht des für die Herstellung des Voraddukts verwendeten Polyols bezogen, in diesem in einer Menge von etwa 25 bis 95 Gew% enthalten. Den Rest bildet das niedrig-molekulare Polyol. Wie an anderer Stelle bereits gesagt, ist die gesamte OH-Funktionalität pro Gewichtseinheit des für die Herstellung des Voraddukts verwendeten Poly-

als dafür entscheidend, ob ein harzartiges und nicht ein geliertes Produkt erhalten wird.

Zur Herstellung von durch Oxidation härtbaren Materialien und Überzügen mit hydrophoben Eigenschaften kann man dem Voraddukt trocknende oder halbtrocknende Öle zusetzen. Als Beispiele geeigneter Öle seien Leinöl, Sojabohnenöl, Safloröl, Perrilaöl, Tungöl, Tallölester und dehydriertes Rizinusöl genannt. Wenn in das Polymere Öle eingearbeitet werden, sind grössere Mengen von in Wasser löslichmachenden Gruppen erforderlich, um eine befriedigende Dispersion herzustellen.

Das teilweise umgesetzte NCO-Gruppen enthaltende Polymere enthält ferner Salzgruppen, beispielsweise saure Salzgruppen. Als Beispiele solcher Gruppen seien  $-\text{OSO}_3^\ominus$ ,  $-\text{OPO}_3^\ominus$ ,  $\text{COO}^\ominus$ ,  $\text{SO}_2\text{o}^\ominus$ ,  $\text{POO}^\ominus$  und  $\text{PO}_3^\ominus$  genannt. Man kann das NCO-Polymere entweder mit Reaktanten, die die saure Salzgruppe enthalten, oder, was häufiger der Fall ist, mit freien Säuregruppen, die nach der Polymerenbildung neutralisiert werden können, herstellen. Als Materialien, mit denen die sauren Gruppen in das teilweise umgesetzte Polymere eingeführt werden können, eignen sich solche, die mindestens ein mit Isocyanatgruppen oder mindestens mit einer Isocyanatgruppe reagierendes aktives Wasserstoffatom und mindestens eine zur Salzbildung befähigte Gruppe enthalten. Bevorzugt ist die saure Gruppe in das den aktiven Wasserstoff enthaltende Material eingebaut, weil Isocyanate, die saure Gruppen enthalten, nicht stabil sind.

609850/1085

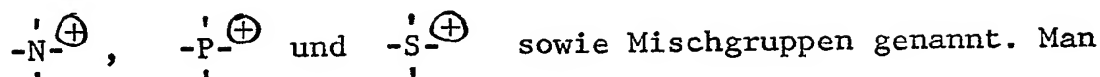
- 26 -

Als Verbindungen, die aktiven Wasserstoff und zur Salzbildung befähigte saure Gruppen enthalten, seien Hydroxy- und Mercaptocarbonsäuren und als Beispiele für diese Dimethylolpropionsäure, Glycolsäure, Thioglycolsäure, Milchsäure, Apfelsäure, Dihydroxyapfelsäure, Weinsäure, Dihydroxyweinsäure, 2,6-Dihydroxybenzoesäure, Diglycolsäure und Thiodiglycolsäure genannt. Als weitere Beispiele von Verbindungen, die aktiven Wasserstoff und saure Gruppen enthalten, seien Aminocarbonsäuren, Aminohydroxycarbonsäuren, Sulfonsäuren, Hydroxysulfonsäuren und Aminosulfonsäuren genannt. Weitere Beispiele sind Oxamidmonoureid, die Anilidoessigsäure, Glykokoll, die  $\alpha$ -Aminopropionsäure, die 6-Aminocapronsäure, das Reaktionsprodukt aus Äthanolamin und Acrylsäure, die Hydroxyäthylpropionsäure, die 2-Hydroxyäthansulfonsäure und die Sulfanilsäure. Wie an anderer Stelle erwähnt, müssen die Aminosäuren in Gegenwart einer Base wie KOH oder einem tertiären Amin angewandt werden. Als weitere Beispiele seien die Bis-hydroxymethylphosphinsäure, Trimethylolpropanmonophosphat, Trimethylolpropanmonosulfat und die Hydroxyäthylaminomethylphosphonsäure genannt.

Als Salzbildner für saure Gruppen enthaltende Verbindungen geeignet sind anorganische und organische Basen, wie Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Ammoniak und tertiäre Amine.

Ausser sauren Salzgruppen, die anionisch sind, kann das teilweise umgesetzte Polymere auch kationische Salzgruppen

enthalten. Als Beispiele seien



kann das Voraddukt mit Reaktanten herstellen, die die kationischen Salzgruppen enthalten. Normalerweise jedoch setzt man dem Voraddukt, das geeignete Vorprodukte bereits enthält, ein quaternierendes oder neutralisierendes Mittel zu und wandelt es so in das kationische Salz um. Als Materialien, mit denen kationische Gruppen in das teilweise umgesetzte Voraddukt eingeführt werden können, eignen sich solche, die mindestens ein mit Isocyanatgruppen oder mit mindestens einer Isocyanatgruppe reagierendes aktives Wasserstoffatom und mindestens eine zur kationischen Salzbildung befähigte Gruppe enthalten.

Als Beispiele von Stoffklassen, die für den vorgenannten Zweck verwendet werden können, seien genannt: Verbindungen mit sauren neutralisierten primären oder sekundären Aminogruppen, solche mit basischen tertiären Aminogruppen und solche mit tertiären Phosphingruppen, die mit Säure neutralisiert oder mit quaternierenden Mitteln quaterniert werden können; Verbindungen mit zu quaternierenden Reaktionen befähigten Halogenatomen; Verbindungen mit Epoxygruppen, die mit Aminen und Phosphinen unter Bildung von sauren Salzen oder quaternären Gruppen reagieren und die mit Sulfiden zu sauren Salzen oder ternären Sulfongruppen umgesetzt werden.

Typische Beispiele von Verbindungen, die aktiven Wasserstoff und basische tertiäre Aminogruppen enthalten, sind aliphatische, cycloaliphatische, aromatische und heterocyclische Aminoalkohole, Diole und Triole. Genannt seien N,N-Dimethyläthanolamin und Methyldiäthanolamin. Andere spezifische Beispiele sind Amine, Diamine, Triamine und Amide, beispielsweise N,N-Dimethyläthylendiamin,  $\alpha$ -Aminopyrrolidin und N-Aminopropyläthylenimin. Die genannten Verbindungen können mit anorganischen und organischen Säuren, wie Salzsäure und Essigsäure, in kationische Salzgruppen umgewandelt werden. Auch durch die Verwendung von alkylierenden Mitteln, beispielsweise von  $\text{CH}_3\text{I}$ , kann man die genannten Verbindungen in kationische Gruppen umwandeln.

Als spezifische Beispiele von Verbindungen, die aktiven Wasserstoff und zu quaternierenden Reaktionen befähigte Halogenatome enthalten, seien 2-Chloräthanol und 3-Brompropanol genannt.

Beispiele von Verbindungen, die Isocyanate und zu quaternierenden Reaktionen befähigte Halogene enthalten, sind Chlorhexylisocyanat und N-(4-Methyl-3-isocyanatphenyl)-o-beta-bromäthylcarbamate.

Die vorstehend beschriebenen Verbindungen, die zu quaternierenden Reaktionen befähigte Halogenatome enthalten, können mit tertiären Aminen und Phosphinen quaterniert oder mit Sulfiden zu ternären Verbindungen umgesetzt

28 -

. 29 .

werden. Hierbei bilden sich quaternäre Ammonium- und Phosphoniumsalze oder ternäre Sulfoniumsalze. Trimethylamin und Dimethylsulfid sind hierfür spezifische Beispiele.

Ausser ionischen löslich machenden Gruppen kann man auch nicht-ionische löslich machende Gruppen in das Polymere einarbeiten. Nicht-ionische Gruppen bleiben auch nach einem Schichtauftrag im Gefüge des Polymeren zurück. Sie machen den Überzug hydrophil und verringern dadurch seine Beständigkeit gegen Feuchtigkeit beträchtlich. Ionische Gruppen, wie Aminosalze von Carbonsäuren, können dagegen nach dem Auftragen eines Überzugs, beispielsweise durch eine Hitzebehandlung, abgebaut werden. Sie sind daher nicht mehr vorhanden, so dass für den Überzug die Gefahr einer Hydrophilierung nicht besteht. Überdies sind ionische Gruppen, im besonderen die bevorzugt verwendeten anionischen Gruppen, bei der Dispergierung des Voraddukts von grösserer Wirksamkeit.

Wie die ionischen löslich machenden Gruppen können auch die nicht-ionischen löslich machenden Gruppen durch das Isocyanat oder durch die den aktiven Wasserstoff enthaltende Komponente des Voraddukts in dieses eingeführt werden. Beispiele von nicht-ionischen löslich machenden Gruppen sind Äthylenoxidgruppen. Ihr Anteil im Voraddukt sollte 50 Gew% nicht übersteigen. Man kann sie durch die Verwendung von Polyäthylenglycolen oder von mit Urethan mit

endständigen NCO-Gruppen modifizierten Polyäthylenglycolen in das Voraddukt einbringen. Als andere Beispiele von in Wasser löslich machenden Gruppen seien, wie es an anderer Stelle bereits geschehen ist, Amid und Harnstoffgruppen enthaltende Polyole genannt.

Die teilweise umgesetzten NCO-Polymeren können anionische und kationische Gruppen enthalten, wobei die anionischen Gruppen bevorzugt überwiegen. Sowohl die anionischen als auch die kationischen Gruppen können durch Reaktanten in die Polymerenkette eingebracht werden, die beide Ionenarten als Zwitterionen enthalten. Als Beispiel für einen Reaktanten dieser Art sei Hydroxygruppen enthaltendes Äthylendiamin genannt.

Einer der Vorteile, die das gleichzeitige Vorhandensein von anionischen und kationischen Gruppen im Polymerenmolekül bietet, beruht darin, dass diese im Zusammenwirken ein chelatbildendes Harz ergeben, mit dem Metallionen komplex gebunden werden können. Wie erwähnt, sollte die anionische Gruppe vorherrschen. Man kann dies durch eine geeignete Auswahl der Reaktanten und durch eine entsprechende Einstellung des pH-Wertes der Dispersion erreichen. Unter "vorherrschen" wird verstanden, dass auf die anionischen Gruppen mindestens 60 Mol% der ionischen Gruppen entfallen.

Man kann das teilweise umgesetzte NCO-Polymere nach bekannten Verfahren herstellen. Beispielsweise kann man nach einer üblichen Arbeitsweise zuerst das Polyisocyanat

- 34 -

- 34 -

und dann die den aktiven Wasserstoff enthaltende Komponente in einen geeigneten Reaktionsbehälter einbringen und das Gemisch dann nötigenfalls erhitzen, bis sich das Isocyanat mit dem aktiven Wasserstoff im erwünschten Maß umgesetzt hat.

Nach der beschriebenen ersten Ausführungsform der Erfindung setzt man das organische Polyisocyanat in einer solchen Menge ein, dass sich durch die Reaktion mit der gewünschten Menge der den aktiven Wasserstoff enthaltenden Komponenten ein praktisch vollständig umgesetztes NCO-Gruppen enthaltendes Voraddukt bildet. Das organische Polyisocyanat und die den aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung sollten zueinander in einem Äquivalenzverhältnis von mindestens 4:3 stehen. In der Regel liegt dieses Verhältnis im Bereich von etwa 7:1 bis 1,5:1, bevorzugt im Bereich von 6:1 bis 1,8:1. Wenn man ein hochmolekulares thermoplastisches Material herstellen will, das heißt, ein Material mit einem Molekulargewicht von 10000 und mehr, muss die Reaktion zu Ende geführt werden, so dass praktisch die Gesamtmenge des den aktiven Wasserstoff enthaltenden Materials verbraucht wird und das entstandene NCO-Polymere von hochaktivem Wasserstoff praktisch frei ist. Hierunter versteht man, dass das NCO-Polymere praktisch von aktivem Wasserstoff frei ist, der mit den Stoffen verbunden ist, die dem Reaktionsgemisch zugesetzt werden und sich mit den Isocyanaten zu Urethanen, Thiourethanen und Harnstoffen umsetzen, das heißt, -OH, -SH, =NH und -NH<sub>2</sub>. Nicht zu hoch aktivem Wasserstoff zählt in diesem Zusammenhang der Urethan-, Thiourethan- und Harn-

609850/1085



stoff-Wasserstoff, der sich bei der Herstellung des NCO-Polymeren bildet, sowie der Wasserstoff, der mit der Salzbildung verbunden ist, z. B. Säuregruppen. Ob das Produkt frei von hochaktivem Wasserstoff ist, wird bestimmt, wenn die Umsetzung beendet ist und das vollständig umgesetzte Produkt eine praktisch konstante NCO-Äquivalenz hat.

Wenn man nicht-kristalline Polymere erhalten will, ist es bei hochmolekularen thermoplastischen Voraddukten häufig nachteilig, wenn nur niedrigmolekulare Verbindungen als Wasserstoffspender verwendet werden. Daher sollten dem Voraddukt zur Herstellung von nicht-kristallinen Überzügen einige hochmolekulare Verbindungen als Wasserstoffspender zugesetzt werden.

Nach der beschriebenen zweiten Ausführungsform der Erfindung setzt man das organische Polyisocyanat in einer solchen Menge ein, dass sich durch die Reaktion mit der gewünschten Menge der den aktiven Wasserstoff enthaltenden Komponente ein teilweise umgesetztes NCO-Gruppen enthaltendes Polymeres bildet, das hochaktiven Wasserstoff enthält, d. h. Wasserstoff in Form der Hydroxyl-, der Thio- sowie der primären und sekundären Aminogruppe. Das organische Polyisocyanat steht zu der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung in einem Äquivalenzverhältnis, das üblicherweise im Bereich von 7:1 bis 0,5:1, bevorzugt im Bereich von 6:1 bis 0,7:1 liegt.

Als Äquivalenzgewicht des hochaktiven Wasserstoffs gilt das Gewicht des teilweise umgesetzten NCO-Polymeren im Verhältnis zum aktiven Wasserstoff. Es sollte bei 10000 oder darunter liegen, vorzugsweise bei 150 bis 8000. Man kann das Äquivalenzgewicht des aktiven Wasserstoffs auf die Weise bestimmen, dass man zuerst am teilweise umgesetzten Produkt die NCO-Äquivalenz bestimmt und danach die Reaktion fortsetzt, bis eine praktisch konstante NCO-Äquivalenz erreicht ist. Dies zeigt an, dass die Reaktion beendet ist. Der Unterschied zwischen den beiden ist ein Maß für den hochaktiven Wasserstoff und kann für die Errechnung des Äquivalenzgewichts des hochaktiven Wasserstoffs verwendet werden. Wenn bei der weiteren Reaktion das Produkt geliert, bevor ein konstantes Äquivalenzgewicht erreicht ist, dann muss man in bekannter Menge zur Verhinderung des Gelierens ein Monoisocyanat zugeben, die NCO-Äquivalenz im Hinblick auf das zugesetzte Isocyanat korrigieren und das Äquivalenzgewicht des hochaktiven Wasserstoffs wie beschrieben errechnen. Wenn erwünscht, kann man die Reaktion durch Katalysatoren, wie Dibutylzinndilaurat oder Zinn-(II)-octoat, beschleunigen. Die Reaktion kann in Abhängigkeit vom gewünschten Umsetzungsgrad, von der Reaktivität der eingesetzten Reaktanten, von der Temperatur, der An- und Abwesenheit eines Katalysators und von anderen Faktoren mehrere Minuten bis mehrere Tage dauern.

Üblicherweise verwendet man ein Lösungsmittel, um die Reaktion zu erleichtern und die Viskosität des Voraddukts

609850/1085

zu steuern. Die Viskosität des Voraddukts ist von äusserster Wichtigkeit für die Herstellung einer stabilen Dispersion mit einer feinteiligen dispergierten Phase. Man kann die Viskosität des Voraddukts dadurch herabsetzen, dass man die gereinigte Polymerenschmelze erhitzt oder das Polymere in einem geeigneten Lösungsmittel löst. Bevorzugt löst man das Polymere hierbei in einem organischen Lösungsmittel, weil sich hierdurch seine Viskosität leichter einstellen lässt.

Für das Voraddukt sind solche Lösungsmittel geeignet, die mit den NCO-Gruppen nicht reagieren, beispielsweise organische Lösungsmittel, wie Ketone, tertiäre Alkohole, Äther, Ester, Kohlenwasserstoffe und Chlorkohlenwasserstoffe. Lösungsmittel, die für das polymere Endprodukt geeignet sind und mit den NCO-Gruppen reagieren können, können unmittelbar vor oder während oder nach der Dispergierung des Voraddukts zugesetzt werden. Die für das polymere Endprodukt verwendeten Lösungsmittel sollten in Wasser löslich sein, wenn sie nach der Dispergierung zugesetzt werden. Als Beispiele seien hierzu Ketone und Alkohole genannt. Wasserunlösliche Lösungsmittel, wie Chlorkohlenwasserstoffe oder Kohlenwasserstoffe, sollten dem Harz nach seiner Dispergierung nicht zugesetzt werden.

Bei Systemen, die an der Luft getrocknet oder solchen, die bei schwacher Temperatur gehärtet werden, verwendet man bevorzugt ein hochsiedendes Lösungsmittel, das heisst, ein Lösungsmittel, das über 125°C siedet, um das Koaleszenzvermögen des Filmes zu erhöhen. Niedrig siedende Lösungsmittel,

das heisst, solche, die unter 100°C sieden, bieten bei diesen Systemen Vorteile bei der Verarbeitung. Beispielsweise bewirken sie ein schnelles Trocknen. Bei Systemen, die bei hoher Temperatur gehärtet werden, genügt die Hitzebehandlung an sich, dem Film die erforderliche Koaleszenz zu geben. Hochsiedende Lösungsmittel sind daher in vielen Fällen nicht erforderlich. Selbstverständlich kann man sie zusammen mit niedrigsiedenden Lösungsmitteln um der Vorteile wegen, die sie bei der Verarbeitung der Systeme bieten, verwenden, beispielsweise zum Stabilisieren der Dispersion.

Wenn man ein Lösungsmittel verwendet, sollte es bei mässiger Temperatur, das heisst, bei einer Temperatur bis zu 150°C, in solcher Menge zugesetzt werden, dass die Viskosität des Voradduktes auf den erforderlichen Grad herabgesetzt wird und eine den Zwecken entsprechende Dispersion entsteht. Die Menge sollte nicht so gross sein, dass das Lösungsmittel nachträglich entfernt werden müsste. Im allgemeinen sollte das Lösungsmittel in einer Menge von bis zu 60 Gew%, bevorzugt in einer Menge von etwa 3 bis 40 Gew% des Gesamtgewichts des Lösungsmittels und des NCO-Gruppen enthaltenden Voraddukts verwendet werden.

Das Verhältnis der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen zueinander ändert sich nach der Art der löslichmachenden Gruppen und entsprechend den Eigenschaften, die die Überzüge haben sollen. Wenn man elastomere Überzüge herstellen will, sollte das Voraddukt einen hochmoleku-

laren Polyester oder ein Polyätherpolyol in einer Menge von mindestens 20 Gew% des NCO-Polymeren, bezogen auf das Gesamtgewicht der für das NCO-Polymere eingesetzten Reaktanten, enthalten. Man erhält optimale elastomere Eigenschaften, wenn man das polymere Polyol in einer Menge von etwa 25 bis 80 Gew% anwendet.

Etwas härtere elastomere Überzüge werden erhalten, wenn man die Rezeptur des NCO-Polymeren durch die Zugabe eines niedrig-molekularen Wasserstoffspenders, beispielsweise eines Polyols, abwandelt. Im allgemeinen gibt man diese niedrig-molekulare, aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des NCO-Polymeren eingebrachten Reaktanten, in einer Menge bis zu 50 Gew%, vorzugsweise in einer Menge von etwa 2 bis 35 Gew%, zu. Wenn die niedrig-molekulare, aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung erforderlich ist, um die Wasserlöslichkeit der NCO-Polymeren zu verbessern, was der Fall ist, wenn diese nicht-ionische in Wasser löslich machende Gruppen enthält, dann sollten niedrig-molekulare, aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindungen in einer Menge von etwa 2 bis 35 Gew%, bezogen auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des NCO-Polymeren eingesetzten Reaktanten, verwendet werden.

Wenn ein trocknendes oder halbtrocknendes Öl in die Masse eingearbeitet wird, hängt auch dieses in seiner Menge von vielen Faktoren ab, von denen der Flexibilitätsgrad des herzustellenden Überzugs, die Art der anderen Reaktanten und der Grad und die Geschwindigkeit der Lufthärtung ge-

nannt seien. Im allgemeinen sollte das trocknende Öl, auf das Gesamtgewicht der zur Herstellung des NCO-Polymeren eingesetzten Reaktanten bezogen, in einer Menge von bis zu 50 Gew%, üblicherweise von etwa 5 bis 40 Gew%, zugesetzt werden, wenn man mit der Masse einen an der Luft trocknenden Überzug herstellen will. Es wurde festgestellt, dass Öle enthaltende Polyurethane wegen ihres hydrophoben Verhaltens bisweilen eine etwas grössere Menge von sauren Salzgruppen benötigen als vergleichbare Polyurethane, die frei von solchen Ölen sind.

Die Menge der im Polymeren enthaltenen Salzgruppen hängt vom gewünschten Produkt, der Menge von anderen löslich machenden Gruppen, vom Molekulargewicht des Produktes und von den anwesenden hydrophoben Gruppen ab.

Der Prozentsatz der im Voraddukt enthaltenen Salzgruppen kann als das Salzgruppen-Äquivalenzgewicht bezeichnet werden. Es wird als das Gewicht des NCO-Polymeren pro Salzgruppe definiert und kann auf die Weise bestimmt werden, dass man das Gewicht des NCO-Polymeren in Gramm durch die Anzahl der im Voraddukt vorhandenen Salzgruppen dividiert. In der ersten Ausführungsform der Erfindung sollte das Salzgruppen-Äquivalenzgewicht des NCO-Polymeren 6000 und weniger, bevorzugt 200 bis 5000 sein. In der zweiten Ausführungsform der Erfindung sollte das Salzgruppen-Äquivalenzgewicht des teilweise umgesetzten NCO-Voraddukts 10000 und weniger, bevorzugt 200 bis 6000 sein, damit stabile Dispersionen entstehen.

Man kann das Salzgruppen-Äquivalenzgewicht auf die Weise regelnd beeinflussen, dass man die Menge der in das Polymere einzuarbeitenden salzbildenden Gruppen in entsprechendem Maße bemisst und / oder den Grad der Salzbildung des die salzbildenden Gruppen enthaltenden Polymeren regelt. Jede dieser Methoden zur Regulierung des Salzgruppen-Äquivalenzgewichts hat sich als brauchbar erwiesen.

An dieser Stelle muss darauf hingewiesen werden, welche Bedeutung die Regelung der Wertigkeit des entstehenden Gegenions bei der Salzbildung hat. Das Gegenion ist die ionische Gruppe, die nicht covalent an das Polymere gebunden ist und dadurch entsteht, dass sich im NCO-Polymeren ionische Gruppen bilden. Wenn beispielsweise ein Sulfonsäure enthaltendes Voraddukt mit einem Diamin neutralisiert wird, bildet sich ein Diamingegenion. Da das Gegenion zweiwertig ist, kann es Polymerenketten vernetzen und das Gelieren des Harzes bewirken, wenn der pH-Wert der Dispersion hierfür günstig ist. Aus diesem Grund sollten Salzbildner mit im wesentlichen einwertigen Gegenionen verwendet werden. Für die Zwecke der Erfindung sind solche einwertigen Gegenionen geeignet, die die Valenzeinheit eins zu den Polymeren in der Dispersion haben. Solche Gegenionen können praktisch einwertige Spezies, wie das Monoaminkation sein. Unter gewissen Umständen können potentiell mehrwertige Gegenionen gegenüber dem Polymeren in wässriger Dispersion auch einwertig sein. Eine Verbindung mit mehrwertigen Gegenionen, die sich gegenüber dem Polymeren wie einwertige Gegenionen verhalten, ist beispielsweise Äthylendiamin, das wegen seiner

beiden Amingruppen potentiell ein zweiwertiges Gegenion hat. Wenn man es jedoch zur Neutralisierung eines Voraddukts verwendet, das Carbonsäure enthält, ist es selbst schon protoniert, was den  $pK_a$ -Wert der zweiten Amingruppe beeinflusst und für eine weitere Protonierung der Verwendung einer stärkeren Säure als die Carboxylsäuregruppen des Polymeren erforderlich macht. Äthylendiamin verhält sich dem Carbonsäure enthaltenden Voraddukt gegenüber folglich wie ein einwertiges Gegenion. Wie oben erwähnt, verhält sich Äthylendiamin Sulfonsäure enthaltenden Voraddukten gegenüber gewöhnlich wie ein zweiwertiges Gegenion. Man kann ein normalerweise mehrwertiges Gegenion auch auf andere Weise und zwar dadurch zu einem einwertigen Gegenion machen, dass man den pH-Wert der Dispersion entsprechend einstellt oder dass man Gegenionen in grossem Überschuss verwendet.

Für die Herstellung einer feinverteilten, stabilen Dispersion sollte das NCO-Gruppen enthaltende Voraddukt eine Viskosität von 50 bis 10000, bevorzugt von 100 bis 5000 Centipoise, haben. Polymere dieses Viskositätsbereiches sind leicht zu dispergieren und bedürfen dabei nur eines gelinden Rührens. Polymere mit Viskositäten von mehr als 10000 Centipoise sind schwer zu dispergieren, selbst wenn man Rührgeräte mit starken Scherkräften verwendet. Man erhält dabei sehr grobe und sedimentierende Dispersionen.

Die Menge des wässrigen Mediums ist nach der Erfindung ein wichtiger Faktor bei der Herstellung der Dispersionen. Wenn man eine zu geringe Menge des wässrigen Mediums verwendet, erhält man Gemische, die für eine bequeme Handhabung



häufig zu dick sind, während andererseits Dispersionen, die zu stark verdünnt sind, wegen ihres grossen Volumens ein wirtschaftliches Problem darstellen. Im allgemeinen verwendet man das wässrige Medium in einer Menge von 15 bis 80 Gew%, vorzugsweise von etwa 20 bis 70 Gew% des Gesamtgewichts des Polymeren und des wässrigen Mediums. Wasser ist ein notwendiger Bestandteil des wässrigen Mediums. Es hat darin, auf das Gesamtgewicht des wässrigen Mediums und des darin enthaltenen und einen Bestandteil des Mediums bildenden Lösungsmittels bezogen, einen Anteil von mindestens 30 Gew%, vorzugsweise mindestens 45 Gew%.

Der Ausdruck "Dispersion" bezeichnet im Rahmen der Erfindung ein zweiphasiges, durchscheinendes, wässriges Polyurethansystem, in dem das Polyurethan die dispergierte oder geschlossene Phase bildet. In den meisten Fällen wird das Polyurethan dispergiert und dann mit Wasser zu einer einprozentigen Feststoffdispersion mit einer mittleren Teilchengrösse von weniger als  $10\mu$ , bevorzugt von weniger als  $5\mu$ , im günstigsten Fall von  $1\mu$  und weniger, verdünnt. Die Teilchengrösse wird nach der Lichtdurchstrahlungsmethode bestimmt. Die Teilchen können kugelig oder länglich oder unter dem Mikroskop unsichtbar sein. Die Dispersionen sind im allgemeinen nur dann stabil, wenn die Teilchengrösse nicht über  $5\mu$  hinausgeht. Dispersionen mit einer kleinen Teilchengrösse sind deshalb vorteilhaft, weil sie nicht sedimentieren und eine hohe Oberflächenenergie haben. Dies verleiht den Dispersionen ein hohes Koaleszenzvermögen und macht bei Überlügen überraschend kurze Trocknungszeiten möglich.

Jedoch können auch Dispersionen mit Teilchengrößen von mehr als 5  $\mu$  hergestellt werden. Obwohl diese letzteren Dispersionen absetzen, kann man aus ihnen durch Filtrieren lösungsmittelfreie, schmelzbare Produkte herstellen. Der Ausdruck "Dispersion" soll ferner optisch klare homogene wässrige Lösungen bezeichnen.

Es sei an dieser Stelle darauf hingewiesen, dass der Ausdruck "Polyurethan" an allen Stellen der Beschreibung und der Ansprüche, an denen er vorkommt, nicht nur Polykondensationsprodukte von Polyisocyanaten und Polyolen, sondern auch die Kondensationsprodukte von Polyisocyanaten mit jeder der genannten aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindungen bezeichnen soll. Unter einem "Polyurethan" werden daher im Rahmen der Erfindung Polymere mit zwei oder mehr Methangruppen sowie Polyharnstoffe und Polythiourethane verstanden.

Üblicherweise wird der aus der Salzform des NCO-Polymeren hergestellten Dispersion ein Kettenverlängerer rasch zugesetzt. Das Voraddukt reagiert mit einer vom Reaktionsgemisch bestimmten geringen Geschwindigkeit mit Wasser. Der Zeitraum zwischen dem Einleiten des Voraddukts in Wasser und der Zugabe des Kettenverlängerers ist bestimmend für die Wassermenge, die mit dem Voraddukt reagiert. Auch die Temperatur der Dispersion hat Einfluss auf den Reaktionsablauf. Änderungen in der Temperatur und Zeit führen zu Verschiedenheiten in den Produkten. Um reproduzierbare Ergebnisse zu gewährleisten, müssen die Zeit,

. 46 .

die Temperatur und die Menge des Kettenverlängerers streng überwacht werden. Die Zeit und Temperatur sind bestimmend für die Art des Endproduktes. Kettenverlängerer bauen das Molekulargewicht des dispergierten Voraddukts auf, wohingegen kettenabschliessende Mittel mit den NCO-Gruppen reagieren und sie daran hindern, weiter mit dem Wasser zu reagieren und das entstandene Harz zu gelieren. Im Rahmen der Erfindung bezeichnet der Ausdruck "Kettenverlängerer" sowohl kettenverlängernde Mittel, die das Molekulargewicht aufbauen als auch kettenabschliessende Mittel. Der Kettenverlängerer kann als eine aktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung bezeichnet werden, die mindestens ein Wasserstoffatom hat, das mit NCO-Gruppen stärker reagiert als Wasser. Als Beispiele von geeigneten Kettenverlängerern seien Ammoniak, primäre und sekundäre organische Amine, bevorzugt Diamine, Hydrazin, substituierte Hydrazine, Umsetzungsprodukte des Hydrazins und bestimmte organische Polyole genannt. Man verwendet vorzugsweise wasserlösliche Kettenverlängerer. Jedoch können auch in Wasser dispergierbare Verbindungen verwendet werden. Man bevorzugt wasserlösliche Kettenverlängerer, weil ein solcher die Dispergierbarkeit des polymeren Endprodukts in Wasser erhöht, wenn das Voraddukt nur marginal dispergierbar ist. Bevorzugt verwendet man häufig organische Diamine als Kettenverlängerer, weil sie in der Regel das höchste Molekulargewicht aufbauen, ohne das Harz zu gelieren. Voraussetzung hierbei ist jedoch, dass das Verhältnis der Aminogruppen zu den Isocyanatgruppen zweckentsprechend gewählt und überwacht wird. Die Menge des Kettenverlängerers wird von seiner Funktionalität, vom NCO-

Gehalt des Voraddukts und von der Dauer der Reaktion bestimmt.

Nach der ersten Ausführungsform der Erfindung sollte das Verhältnis der aktiven Wasserstoffgruppen im Kettenverlängerer zu den NCO-Gruppen im Voraddukt geringer als 2:1 sein und vorzugsweise im Bereich von 1,0:1 bis 1,75:1 liegen. Nach der zweiten Ausführungsform der Erfindung sollte das .. Verhältnis der aktiven Wasserstoffgruppen im Kettenverlängerer zu den NCO-Gruppen im Voraddukt im Bereich von 0,2:1 bis 3:1, bevorzugt von 0,5:1 bis 2:1 liegen.

Besonders erwähnt werden müssen solche Kettenverlängerer, die zusätzlich funktionale Gruppen in das Gefüge des polymeren Endproduktes einführen und dieses reaktionsfähiger mit Materialien wie Härtern und dergleichen machen. Als Beispiele hierfür seien Alkanolamine, wie N-Aminoäthyl-äthanolamine, Äthanolamin und Diäthanolamin, genannt. Verbindungen dieser Art tragen eine Hydroxylfunktionalität in das polymere Endprodukt hinein. Andere Verbindungen, die ebenfalls Funktionalität in das polymere Endprodukt einführen, sind Carbonsäure enthaltende Amine, beispielsweise Lysin, Lysinhydrochlorid und Glutaminsäure. Man kann Carbonsäure enthaltende Kettenverlängerer auch bei saure Salze enthaltenden Voraddukten verwenden, die nur marginal dispergierbar sind. Der Carbonsäure enthaltende Kettenverlängerer könnte in diesem Fall neutralisiert werden und würde, wenn er zur Verlängerung der Kette des Voraddukts verwendet würde, die Dispergierbarkeit des polymeren Endproduktes erhöhen.

Als weitere Beispiele von Verbindungen, die als Kettenverlängerer geeignet sind, seien Äthylendiamin, Butylendiamin, Tolylendiamin, 3,3'-Dichlorbenziden, Hydrazin, substituierte Hydrazine, wie Dimethylhydrazin, 1,6-Hexamethylen-bis-hydrazin und Carbohydrazid, Hydrazide von Dicarbonsäuren und Sulfonsäuren, wie Adipinsäuremonohydrazid, Adipinsäuredihydrazid und Isophthalsäuredihydrazid, sowie Hydrazide, hergestellt durch die Umsetzung von Laktone mit Hydrazin, beispielsweise gamma-Hydroxybutyrhydrazid und Bis-semi-carbazid, genannt.

Wenn sich das Polyurethan in der dispergierten Phase befindet, sollte das in Wasser dispergierte kettenverlängerte Endpolymere eine Viskosität von etwa 10 bis 50000, bevorzugt von 20 bis 20000 Centipoise bei 50°C oder darunter haben, damit es sich leicht handhaben lässt. Ferner sollte es einen Feststoffgehalt von etwa 20 bis 80 % haben. Die Dispersion sollte stabil und kann praktisch emulgatorfrei sein. Die dispergierte Phase hat bei kugelförmiger oder länglicher Teilchenform eine Teilchengröße von weniger als 5  $\mu$ , bevorzugt weniger als 1  $\mu$ . Das dispergierte kettenverlängerte Harz muss ungelöst sein und eine innere Viskosität von weniger als 4,0 dl/g, besser von weniger als 2,0 dl/g, bevorzugt von etwa 0,1 bis 1,5 dl/g haben. Man bestimmt die innere Viskosität an der sauren Form des Voraddukts, nicht am sauren Salz.

Man kann der Dispersion Vernetzungsmittel oder Härter zugesetzen. Diese Mittel bewirken eine chemische Vernetzung,

nachdem ein Film, entsprechend dem verwendeten Beschichtungsverfahren, bei Raumtemperatur oder bei erhöhter Temperatur aufgetragen worden ist. Zur Herstellung besserer Produkte kann das Vernetzungsmittel zusammen mit niedrigmolekularen und hochmolekularen Stoffen verwendet werden. Geeignete Härter sind beispielsweise Aminoplastharze, Formaldehyd, Phenolharze, Alkoxysilane, organische Polyisocyanate unter Einschluss freier, maskierter und blockierter Isocyanate sowie Epoxygruppen enthaltende organische Verbindungen. Wasserlösliche Vernetzungsmittel, wie die Aminoplaste, Formaldehyd und die Phenolharze werden der fertigen Dispersion einfach zugesetzt. Hydrophobe Stoffe, beispielsweise bestimmte organische Isocyanate und bestimmte Epoxygruppen enthaltende organische Verbindungen, werden dagegen bevorzugt zuvor in einem wasserfreundlichen Lösungsmittel gelöst oder emulgiert. Die letzteren müssen mit dem wässrigen Polyurethan verträglich sein und dürfen sich beim Mischen nicht in zwei Schichten trennen.

Bei den vorgenannten Härtern handelt es sich um "externe", das heisst zugesetzte Härter, die eine Komponente in einem Zweikomponentensystem bilden, in dem das kettenverlängerte Polymere die andere Komponente ist. Diese aus zwei Komponenten bestehenden Systeme treten in Abhängigkeit von der Reaktionsfähigkeit des Härters bei Raumtemperatur in der Form von Einpack- oder Zweipacksystemen, das heisst, in gemischter oder ungemischter Form, auf. Beispielsweise können Aminoplasthärter, die in der Regel bei Raumtemperatur nicht reagieren, mit der Polyurethandispersion nach der Erfindung zu einem stabilen Einpack-

system gemischt werden. Andererseits müssen bestimmte Epoxygruppen enthaltende Härter und alle freie NCO-Gruppen enthaltende Härter wegen ihrer hohen Reaktionsfähigkeit bei Raumtemperatur mit den Polyurethandispersionen nach der Erfindung in einem Zweipacksystem verwendet werden.

Ausser einem Zweikomponentensystem kann man auch ein Einkomponentensystem verwenden, in dem der Härter Teil des kettenverlängerten Polymeren ist. Bei einem Einkomponentensystem werden Härter entweder in der Praepolymerenstufe oder in der Kettenverlängerungsstufe durch den Zusatz von aktiven Wasserstoff enthaltenden Mitteln, die auch harzhärtende Gruppen enthalten, in das Polymerenmolekül als innere Härter eingebaut. Diese Gruppen sind in der Regel latente Härter und werden beispielsweise durch Wärme, UV-Licht, Elektronenstrahlung und Mikrowellenstrahlung aktiviert. Für Überzüge aus den wässrigen Dispersionen nach der Erfindung ist eine Härtung mit Mikrowellenstrahlung besonders geeignet, weil sowohl Wasser als auch die polare Beschaffenheit des Polymeren die Aufnahmefähigkeit für die Strahlung erhöhen. Dies ist besonders wirksam beim Härten von Überzügen, die auf nicht-absorbierenden Substraten, beispielsweise auf Glasflaschen aufgetragen sind.

Als Beispiele anderer Systeme mit innerer Härterwirkung seien kettenverlängerte Polyurethane nach der Erfindung genannt, die N-Alkoxymethylgruppen oder blockierte Isocyanatgruppen enthalten. Spezifische Beispiele sind kettenverlängerte Polyurethane nach der Erfindung, denen bei der Herstellung

Hydroxylgruppen enthaltende Acrylpoly mere zugesetzt werden, die zum Teil aus N-Alkoxymethylacrylamiden und / oder äthylenisch ungesättigten blockierten Isocyanaten hergestellt sind. Andere Beispiele sind die Umsetzungsprodukte von aktiven Wasserstoff enthaltenden Alkoxysilanen, beispielsweise N-(2-Aminoäthyl)-3-aminopropyltriäthoxysilan.

- .. Die kettenverlängerten Polyurethane mit an der C-Kette hängenden oder inneren äthylenisch ungesättigten Gruppen können auf die Weise gehärtet werden, dass man sie mit UV-Licht bestrahlt und / oder mit freien radikalischen Initiatoren, wie Benzoylperoxid, umsetzt. Als Beispiele von an der C-Kette hängenden äthylenisch ungesättigten Gruppen seien Acrylate, Methacrylate und Allylverbindungen genannt. Man arbeitet diese Gruppen üblicherweise auf die Weise in das Polymere ein, dass man dieses mit Verbindungen reagieren lässt, die mit NCO-Gruppen reagieren, beispielsweise mit N-tert.-Butylaminoäthylmethacrylat, Hydroxyäthylacrylat und Diallylamin. Als Beispiele von äthylenisch ungesättigten inneren Gruppen seien Polyesterpolyole genannt, in denen Maleinsäureanhydrid einen Teil oder die Gesamtheit des sauren Restes bildet. Man kann diese Verbindungen durch Mikrowellenstrahlung und durch Wärme härten. Man kann auch durch eine Infrarotstrahlung oder Mikrowellenstrahlung zunächst Wasser entfernen und dann mit UV-Licht oder durch Elektronenstrahlung härten. Man kann das Härten in An- und Abwesenheit von anderen Vinylmonomeren, wie Hydroxyäthylacrylat oder Äthylenglycol-



diacrylat, und in An- und Abwesenheit von Polymercaptanen, wie Dithioäthylenglycol, durchführen.

Die Menge des Härters hängt in erster Linie von den dem gehärteten Film zu verleihenden Eigenschaften ab. Im allgemeinen sollten auf das Gesamtgewicht des Polymeren und Härters bezogen, mindestens etwa 1 Gew%, bevorzugt etwa 5 bis 75 Gew%, eines Härters verwendet werden.

Die Bedingungen, unter denen die Härtung vorgenommen wird, können, vor allem in Hinblick auf den Härter selber und die Komponenten der zu härtenden Masse, in weiten Grenzen schwanken. Bei Hitzehärtungen können Katalysatoren verwendet werden, die das Härten bei niedrigen Temperaturen gestatten und die Härtezeit abkürzen. Allgemein gesprochen, kommen für das Härten Zeiten zwischen einer Minute und mehreren Stunden und Temperaturen zwischen 23°C (Raumtemperatur) und 300°C in Frage.

Ausser den genannten Komponenten können die Beschichtungsmassen nach der Erfindung nach Wunsch und Bedarf noch andere Stoffe enthalten, beispielsweise Pigmente, wie sie üblicherweise in Überzügen verwendet werden. Ferner können auch Füllstoffe, Weichmacher, Antioxidantien, Mittel zum Einstellen der Viskosität, oberflächenaktive Mittel und andere einschlägig bekannte Mittel verwendet werden. Obwohl die Produkte nach der Erfindung ohne die Zuhilfenahme von gebräuchlichen oberflächenaktiven Mitteln

und emulgierenden Mitteln dispergiert werden können, kann es in bestimmten Fällen erwünscht sein, ein oberflächenaktives oder ein emulgierendes Mittel zuzugeben, um die Eigenschaften der Beschichtungsmassen zu beeinflussen.

Man kann die Beschichtungsmassen nach der Erfindung nach bekannten Techniken als Überzüge auftragen, beispielsweise durch Aufbürsten, durch Eintauchen, durch Flutlackierung, durch elektrisches Ablagern oder durch elektrostatisches Aufsprühen. In den meisten Fällen jedoch trägt man sie durch Aufspritzen mit Luftpistolen auf.

Man arbeitet dabei nach den üblichen Sprühverfahren und verwendet die üblichen Geräte und Einrichtungen. Man kann mit den Produkten nach der Erfindung praktisch jede Art von Unterlagen beschichten, wie Holz, Metalle, Glas, Gewebe, Kunststoffe und Schaumstoffe. Man kann sie ferner auf Grundierungen mannigfacher Art aufbringen.

### Beispiel 1

Man stellt einen Polyurethanharnstofflack auf die folgende Weise her:

Zunächst stellt man aus  $\epsilon$ -Caprolacton durch Ringöffnung mit Dimethylolpropionsäure ein Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol dadurch her, daß man 1 206 Gewichtsteile Dimethylolpropionsäure und 10 260 Gewichtsteile  $\epsilon$ -Caprolacton in einen geeigneten Reaktionsbehälter gibt und das Gemisch erhitzt, indem man die Temperatur in einem Zeitraum von 40 Minuten auf 160°C ansteigen läßt, wonach man das Reaktionsgemisch kühlt, um ein weiteres Ansteigen der Temperatur zu verhindern. Man hält die Temperatur danach zwei Stunden lang bei 158 bis 160°C. Das erhaltene Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol hat die Säurezahl 41,9 und die Hydroxylzahl 87,5.

Man setzt das Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol mit Neopentylglycol und 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanat), im Handel unter der Bezeichnung HYLENE W erhältlich, auf die folgende Weise zu einem NCO-Gruppen enthaltenden Voraddukt um: Man beschickt einen geeigneten Reaktionsbehälter mit 1 025 Gewichtsteile des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diols, 21 Gewichtsteile Neopentylglycol, 346 Gewichtsteile HYLENE W, 7 Gewichtsteile Dibutylzinndilaurat als Katalysator und 344 Gewichtsteile N-Methylpyrrolidon als Lösungsmittel, erhitzt das Reaktionsgemisch unter Stickstoff auf 83°C, hält es 4 1/2 Stunden bei dieser Temperatur und kühlt es dann auf Raumtemperatur ab. Das erhaltene Produkt hat eine NCO-Äquivalenz von 2 090 und enthält 80,9 Gewichtsteile Gesamtfeststoffe.

Man behandelt das Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthaltende Polymere dann wie folgt weiter: Man setzt 105 Gewichtsteile des Polymeren unter Rühren 6,7 Gewichtsteile Triäthylendiamin zur Neutralisation der Carbonsäuregruppen zu, die theoretisch hundertprozentig erreicht wird und dispergiert das neutralisierte Voraddukt, indem man ihm 115 Gewichtsteile deionisiertes Wasser langsam unter Rühren zusetzt. Die Dispersion ist hochviskos. In das Reaktionsprodukt gibt man langsam 4,2 Gewichtsteile 1,8-Menthandiamin, einen in Wasser dispergierbaren Kettenverlängerer, hinein und verdünnt es dann mit 140 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser.

Das erhaltene kettenverlängerte Polyurethanharnstoffharz ist ein nicht-geliertes Produkt, was sich an seiner Löslichkeit in 50°C warmem N-Methylpyrrolidon zeigt. Das Harz ist nach einer IR-spektroskopischen Bestimmung frei von NCO-Gruppen und bildet in der wässrigen Phase eine thixotropische Dispersion.

## Beispiel 2

Man stellt einen Polyurethanharnstofflack auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise her, mit dem Unterschied, daß man statt des 1,8-Menthandiamins 1,45 Gewichtsteile einer 85 %igen wässrigen Lösung von Hydrazinhydrat als wasserlöslichen Kettenverlängerer verwendet. Der erhaltene Polyurethanharnstoff ist ungeliert und nach einer IR-spektroskopischen Bestimmung praktisch frei von nicht-umgesetzten NCO-Gruppen. Das Produkt bildet eine thixotropische Dispersion.

609850/1085

### Beispiel 3

Man stellt auf die im Beispiel 1 beschriebene Weise eine wässrige Dispersion eines Polyurethanlackes her, wobei man statt des Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diols als Polyesterdiol Poly(1,4-butandioladipate) mit einem Molekulargewicht von 1 000 verwendet. Das Reaktionsgemisch setzt sich im einzelnen zusammen aus 700 Gewichtsteilen Poly(1,4-butandioladipat), 47 Gewichtsteile Dimethylpropionsäure, 15 Gewichtsteile Neopentylglycol, 550 Gewichtsteile HYLENE W, 0,7 Gewichtsteile Dibutylzinndilaurat als Katalysator und 329 Gewichtsteile N-Methylpyrrolidon als Lösungsmittel. Das erhaltene NCO-Gruppen enthaltende Voraddukt enthält 80,3 Gew. % Gesamtfeststoffe und hat eine NCO-Äquivalenz von 1050.

Man behandelt das Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthaltende Voraddukt dann wie im Beispiel 1 beschrieben, d.h. man neutralisiert 105 Gewichtsteile des Voradduktes mit 5,0 Gewichtsteile Triäthylendiamin, wobei man theoretisch eine hundertprozentige Neutralisation erreicht, dispergiert das Voraddukt in 85 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser und setzt dem dispergierten Voraddukt zur Verlängerung seiner Kette 8,25 Gewichtsteile 1,8-Menthandiamin zu. Man erhält einen von NCO-Gruppen freien nicht-gelierten Poly(urethanharnstoff) in Form einer thixotropischen Dispersion, in der das Harz ausgezeichnet dispergiert ist.

#### Beispiel 4

Man stellt nach Beispiel 3 aus 300 Gewichtsteilen Poly-(1,4-butandioladipat), 40 Gewichtsteilen Dimethylolpropionsäure, 25 Gewichtsteile Neopentylglycol, 315 Gewichtsteile HYLENE W, 0,3 Gewichtsteile Dibutylzinndilaurat als Katalysator und 292 Gewichtsteile N-Methylpyrrolidon als Lösungsmittel eine wässrige Lösung eines Polyurethanharnstoff-lacks her. Die Lösung des Voradduktes enthält 69,3 Gew. % Gesamtfeststoffe und hat eine NCO-Äquivalenz von 1 380.

Wie im Beispiel 3 beschrieben, wird das Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthaltende teilweise umgesetzte Polymere neutralisiert, dispergiert und einer kettenverlängernden Behandlung unterworfen, wobei nicht wie in Beispiel 3 eine hundertprozentige, sondern nur eine achtzigprozentige theoretische Neutralisation erreicht wird. Man führt die Neutralisation auf die Weise durch, daß man 94,5 Gewichtsteile des NCO-Gruppen enthaltenden Voradduktes mit einer COOH-Äquivalenz von 3 240 mit 2,6 Gewichtsteilen Triäthylendiamin behandelt. Man dispergiert das neutralisierte Produkt in 85 Gewichtsteilen Wasser zu einer leicht wolkigen, fließfähigen Flüssigkeit und verlängert seine Kette, indem man 5,9 Gewichtsteile 1,8-Menthandiamin in einem Zeitraum von 3 Minuten tropfenweise zugibt. Man erhält den ungelerten, von nicht-umgesetzten NCO-Gruppen praktisch freien Poly(urethanharnstoff) als eine hochviskose, jedoch gut fließfähige stabile Dispersion von gebrochen weißer Farbe.

### Beispiel 5

Man stellt einen Polyurethanharnstofflack auf die im Beispiel 4 beschriebene Weise her, neutralisiert das Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthaltende Voraddukt mit Triäthylendiamin auf hundert Prozent der theoretischen Neutralisation und verwendet Hydrazinhydrat als Kettenverlängerer. Man verfährt hierbei wie folgt: Man gibt zu 94,5 Gewichtsteilen des in einem Reaktionsgefäß auf 60°C erwärmten Voradduktes 3,3 Gewichtsteile Triäthylendiamin zu dessen Neutralisation zu, dispergiert das neutralisierte Voraddukt mit 174 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser und setzt dem dispergierten Voraddukt 2,06 Gewichtsteile Hydrazinhydrat als Kettenverlängerer zu. Der erhaltene Poly(urethanharnstoff) ist ungeliert und praktisch frei von nicht-umgesetzten NCO-Gruppen. Er bildet eine leicht wolkige und sehr fließfähige Dispersion. Die Harzdispersion enthält 25 % Gesamtfeststoffe und hat eine Brookfield-Viskosität von 35 cp bei 100 Umdrehungen pro Minute.

### Beispiel 6

Man stellt einen Polyurethanharnstofflack nach Beispiel 5 her, führt die Dispergierung und anschließende Neutralisierung des Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthaltenden Voradduktes nicht wie in Beispiel 5 auf die Weise durch, daß man dem Ammonsäuresalz des Voradduktes Wasser zusetzt, sondern auf die Weise,

daß man das Voraddukt in eine Wasser-Amin-Lösung hinein gibt. Man verfährt hierbei wie folgt:

Man füllt in ein geeignetes Reaktionsgefäß 66,2 Gewichtsteile Triäthylendiamin und 2 130 Gewichtsteile deionisiertes Wasser ein, rührt, bis sich eine Lösung gebildet hat, setzt der Lösung 1 870 Gewichtsteile des Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthaltenden Voradduktes nach Beispiel 5 zu, wobei die entstehende Dispersion in den Grenzen der theoretischen Neutralisation hundertprozentig neutralisiert wird. Das Voraddukt hat bei seiner Zugabe zu der Aminlösung eine Temperatur von 90°C; diese hat dabei eine Temperatur von 24°C. Die Zugabe ist nach 5 Minuten beendet. Während der Zugabe bleibt das Voraddukt in dem Amin-Wasser-Gemisch sehr gut fließbar. Der neutralisierten Dispersion des Voradduktes setzt man ein Gemisch aus 42,3 Gewichtsteilen einer 85 %igen Lösung von Hydrazinhydrat als Kettenverlängerer und 42 Gewichtsteile deionisiertes Wasser zu. Bei Beginn der Zugabe hat die neutralisierte Dispersion des Voradduktes eine Temperatur von 45°C. Nach der Zugabe des Kettenverlängerers ist die Temperatur auf 53°C angestiegen. Die Zugabe ist nach etwa 5 Minuten beendet. Man kühlt das Reaktionsgemisch und filtriert es durch ein Grobfilter, wobei keine Harzteilchen abfiltriert werden. Man erhält eine stabile Polyurethanharnstoffdispersion, die 33,6 % Gesamtfeststoffe enthält und eine Brookfield-Viskosität von 102 cp bei 100 Umdrehungen pro Minute hat. Das Polyurethanharnstoffharz ist ungeliegt und praktisch frei von nicht-umgesetzten NCO-Gruppen. Man trägt die Dispersion mit einem Ziehgerät als einen 0,0762 mm starken Film auf eine Polypropylenfolie auf und härtet den Überzug 20 Minuten bei 104°C. Die Überzüge haben eine Zerreißfestigkeit von 422 kg/cm<sup>2</sup> und eine Reißdehnung von 380 %.

609850/1085



### Beispiel 7

Man stellt auf die im Beispiel 6 beschriebene Weise einen Polyurethanharnstofflack her, verwendet jedoch statt des Hydrazinhydrats Lysinhydrochlorid als Kettenverlängerer. Man verfährt hierbei wie folgt:

Zu einer Lösung von 10,4 Gewichtsteilen Triäthylendiamin in 295 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser gibt man 260 Gewichtsteile des Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthaltenden Voradduktes nach Beispiel 6. Das Voraddukt hat bei der Zugabe eine Temperatur von 50°C, die Aminlösung eine Temperatur von 25°C. Die Zugabe ist nach etwa 3 Minuten beendet. Man erhält eine klare, theoretisch hundertprozentig neutralisierte Dispersion. Man erwärmt das Reaktionsgemisch in etwa 10 Minuten auf 46°C, setzt das Erwärmen danach nicht fort und setzt ein Gemisch von 91 Gewichtsteilen Lysinhydrochlorid und 260 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser zu. Die Zugabe ist nach etwa 5 Minuten beendet. Die erhaltene kettenverlängerte Polyurethanharnstoffdispersion ist leicht wolkig. Sie hat den pH-Wert 6,9. Durch die Zugabe von 5,7 g Triäthylendiamin erhöht man ihren pH-Wert auf 8,0. Die stabile Dispersion enthält 31,9 % Gesamtfeststoffe und hat eine Brookfield-Viskosität von 44 cp bei 100 Umdrehungen pro Minute. Das kettenverlängerte Harz ist ungeliert und praktisch frei von nicht-umgesetzten NCO-Gruppen.

Beispiel 8

Man dispergiert und neutralisiert 800 Gewichtsteile des Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthaltenden Voradduktes nach Beispiel 3 in einem Gemisch aus 30 Gewichtsteilen Triäthylendiamin, 884 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser und 68,4 Gewichtsteilen Diäthanolamin. Das Diäthanolamin schließt die Kette des Voradduktes ab und führt in dieses Hydroxylgruppen ein, die für die Reaktion mit Härtern frei sind.

Die erhaltene Dispersion ist stabil, enthält 38,5 Gewichtsteile Gesamtfeststoffe und hat den pH-Wert 8,40 und eine Brookfield-Viskosität von 1 080 cp bei 100 Umdrehungen pro Minute. Das Harz ist ungeliegt und praktisch frei von NCO-Gruppen. Es hat die Säurezahl 15,2. Man stellt aus dem Poly(urethanharnstoff) mit 25 Gewichtsteilen eines im Handel unter der Bezeichnung MM83 erhältlichen Aminoplastharzes (eines von Rohm und Haas aus methyloliertem Melamin und Formaldehyd hergestellten Kondensationsproduktes) ein Gemisch her. Überzüge, die aus diesem Gemisch hergestellt werden, sind nach einer Härtung von 30 Minuten bei 121°C hart, glänzend, beständig gegen Lösungsmittel und schlagfest.

Beispiel 9

Man stellt aus 1 400 Gewichtsteilen Poly(1,4-butandioladipat), 187,6 Gewichtsteilen Dimethylolpropionsäure, 116,5 Gewichtsteilen Neopentylglycol, 882 Gewichtsteilen N-Methylpyrrolidon und 974,4 Gewichtsteilen Toluoldiisocyanat ein

609850/1085

Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthaltendes Voraddukt auf die Weise her, daß man das Toluoldiisocyanat dem Gemisch der anderen Komponenten bei einer Temperatur von 40°C unter Stickstoff zusetzt. Man kühlt, um die Temperatur während der Zugabe unter 70°C zu halten. Wenn die Zugabe des Toluoldiisocyanats beendet ist, erwärmt man das Gemisch auf 90°C und hält es 2 1/2 Stunden bei dieser Temperatur. Danach kühlt man das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur ab.

Man gibt 1 780 Gewichtsteile, des wie beschrieben hergestellten, Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthaltenden Voradduktes bei einer Temperatur von 92°C zu einem Gemisch von 62,4 Gewichtsteilen Dimethyläthanolamin, 1 865 Gewichtsteilen entionisiertem Wasser und 50,4 Gewichtsteile Äthylen-diamin und führt so die Dispergierung, Neutralisierung und die Kettenverlängerung des Voradduktes in einem Arbeitsgang durch. Die erhaltene Dispersion ist hochviskos und in Anwesenheit von nur wenigen Harzpartikeln nur leicht wolzig. Nach einer weiteren Verdünnung der Dispersion mit 650 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser enthält die Lösung 33,5 % Gesamtfeststoffe. Die Dispersion hat den pH-Wert 9,5 und eine Brookfield-Viskosität von 200 cp bei 100 Umdrehungen pro Minute. Man erhält aus dem Poly(urethanharnstoff) nach dem Trocknen harte Überzüge mit einer Reißdehnung von mehr als 300 %.

### Beispiel 10

Man erwärmt 246 Gewichtsteile des nach Beispiel 3 hergestellten, Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthaltenden Voradduktes auf 85°C und gibt es in einen ausgekleideten Farbkanister, der ein Gemisch aus 4,5 Gewichtsteilen 29,8 % Ammoniak enthaltenden Ammoniumhydroxid, das ausreicht, eine 95 %ige theoretische Neutralisation zu bewirken, 22,3 Gew. % deionisiertem und 5 Gewichtsteile einer 85 Gew. %igen wässrigen Lösung von Hydrazinhydrat, enthält. Beim Zusetzen des Voradduktes erhöht sich die Viskosität des Gemisches rasch. Um die Viskosität herabzusetzen, setzt man weitere 120 Gewichtsteile deionisiertes Wasser zu. Das feindispergierte Harz hat den pH-Wert 7,8 und enthält 31 Gew. % Gesamtfeststoffe. Die Dispersion ist stabil und hat eine Brookfield-Viskosität von 1 520 cp bei 100 Umdrehungen pro Minute. Das Harz ist ungeliert und praktisch frei von nicht-umgesetzten NCO-Gruppen.

### Beispiel 11

Man stellt einen Polyurethanharnstofflack nach Beispiel 10 her, mit dem Unterschied, daß man Lithiumhydroxid zum Neutralisieren des Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthaltenden Voradduktes verwendet. Man neutralisiert auf die Weise, daß man 126 Gewichtsteile des Voradduktes auf 93°C erhitzt und es einer Lösung von 1,4 Gewichtsteilen Lithiumhydroxid, das ausreicht, eine 95 %ige theoretische Neutralisation zu bewirken,

in 140,5 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser zumischt. Das dispergierte und neutralisierte Harz ist gut fließfähig und klar. Zur Kettenverlängerung des Harzes setzt man der neutralisierten Dispersion des Voradduktes 2,9 Gewichtsteile einer 85 Gew. %igen wässrigen Lösung von Hydrazinhydrat und 3,0 Gewichtsteile deionisiertes Wasser tropfenweise zu. Die Dispersion bleibt fließfähig und ist praktisch klar. Sie ist stabil, enthält 33,3 Gewichtsprozent Gesamtfeststoffe, hat den pH-Wert 8,15 und eine Brookfield-Viskosität von 680 cp bei 100 Umdrehungen pro Minute. Das Polyurethanharnstoffharz ist ungeliegt und praktisch frei von nicht-umgesetzten NCO-Gruppen. Man erhält aus dem Harz beim Auftragen und Trocknen bei Raumtemperatur hochflexible und zähe Überzüge.

#### Beispiel 12

Man stellt aus 98 Gewichtsteilen Poly(oxytetramethylen)-glycol; 13,4 Gewichtsteilen Dimethylolpropionsäure; 8,3 Gewichtsteilen Neopentylglycol; 69,6 Gewichtsteilen Toluoldiisocyanat und 64 Gewichtsteilen N-Methylpyrrolidon auf die folgende Weise ein Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthaltendes Voraddukt her:

Man gibt die Reaktanten unter Rühren in einen Glasreaktor. Ihre Umsetzung läuft unter starker Wärmeentwicklung ab. Man lässt das Umsetzungsgemisch 30 Minuten bei Raumtemperatur stehen und stellt es dann anderthalb Stunden bei 93°C in einen Ofen.

Man füllt in einen als zweiten Reaktor verwendeten ausgekleideten Farbkanister eine Lösung von 11,2 Gewichtsteilen Triäthylendiamin in 232 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser und eine zweite Lösung von 7,05 Gewichtsteilen einer 85 %igen Hydrazinhydratlösung in 7 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser ein.

Man nimmt das Voraddukt aus dem Ofen heraus und gibt es langsam unter Rühren in den die Triäthylendiaminlösung und die Hydrazinhydratlösung enthaltenden zweiten Reaktor hinein. Hierbei steigt die Viskosität des Harzes stark an. Um die Viskosität zu senken, setzt man 100 Gewichtsteile Wasser zu. Man erhält eine stabile und klare Dispersion, die 33,5 % Gesamtfeststoffe enthält.

Die Dispersion hat den pH-Wert 8,0 und eine Viskosität von 230 cp bei 100 Umdrehungen pro Minute. Das Harz ist ungeliegt und enthält praktisch keine nicht-umgesetzten NCO-Gruppen.

### Beispiel 13

Man stellt aus 1 000 Gewichtsteilen Poly(1,4-butandioladipat), 402 Gewichtsteilen Dimethylolpropionsäure, 1 360 Gewichtsteilen HYLENE W, 1,38 Gewichtsteilen Dibutylzinndilaurat und 920 Gewichtsteilen N-Methylpyrrolidon auf die folgende Weise ein Voraddukt mit hoher Säurezahl her:

Man erwärmt die Reaktanten in einem Glasreaktor unter Stickstoff auf 90°C, hält 3 Stunden bei dieser Temperatur und kühlt das Reaktionsgemisch dann auf Raumtemperatur ab.

Man gibt in ein zweites Reaktionsgefäß 112 Gewichtsteile Triäthylendiamin und 1 495 Gewichtsteile deionisiertes Wasser, stellt aus beiden durch Rühren eine Lösung her und lässt in diese Lösung 1 535 Gewichtsteile des Carbonsäuregruppen enthaltenden Voradduktes bei 90°C langsam einfließen, wodurch eine neutralisierte Dispersion des Harzes entsteht. Die Dispersion ist niedrigviskos und sehr klar. Zur Verlängerung der Kette des Harzes setzt man der Dispersion eine Lösung von 29,4 Gewichtsteilen einer 85 %igen wässrigen Lösung von Hydrazinhydrat und weitere 30 Gewichtsteile deionisiertes Wasser zu. Wenn sich die Viskosität des Harzes erhöht, gibt man weitere 460 Gewichtsteile deionisiertes Wasser zu. Die Viskosität des Harzes ist hoch und das Harz klar. Die Dispersion enthält 31,1 % Gesamtfeststoffe, hat den pH-Wert 7,6, eine Brookfield-Viskosität von 20 000 cp bei 100 Umdrehungen pro Minute und die Säurezahl 17,7. Das Harz ist ungeliert und praktisch frei von nicht-umgesetzten NCO-Gruppen.

Man erwärmt 1 000 Gewichtsteile der Dispersion auf 60°C und gibt dann 7,2 Gewichtsteile N-Hydroxyäthyläthylenimin in sie hinein. Man hält die Temperatur zwei Stunden bei 60°C und kühlt das Reaktionsgemisch dann langsam auf Raumtemperatur ab.

Durch die Modifizierung mit N-Hydroxyäthyläthylenimin sollen die Klebeeigenschaften der Dispersion und die Dis-

609850/1085

pergierbarkeit des Pigmentes verbessert werden. Die erhaltene Dispersion enthält 33,4 % Gesamtfeststoffe und hat den pH-Wert 8,2 und eine Brookfield-Viskosität von 22 800 cp bei 100 Umdrehungen pro Minute.

#### Beispiel 14

Man stellt ein Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthaltendes Voraddukt auf die Weise her, daß man 704 Gewichtsteile Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol mit dem Molekulargewicht 704; 524 Gewichtsteile HYLENE W; 0,6 Gewichtsteile Dibutylzinndilaurat und 410 Gewichtsteile N-Methylpyrrolidon in einem Glasreaktor drei Stunden auf 90°C erwärmt.

Man gibt 164 Gewichtsteile des erhaltenen Voradduktes mit 76 Gewichtsteilen eines nachstehend näher beschriebenen Hydroxylgruppen enthaltenden acrylischen Polyols und 52,4 Gewichtsteilen HYLENE W zusammen.

Man stellt das für das Voraddukt verwendete Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diol wie in Beispiel 1 beschrieben dadurch her, durch Ringöffnung des  $\epsilon$ -Caprolactons mit in einem molaren Verhältnis von 1 : 5 angewandter Dimethylolpropionsäure her.

Man stellt das acrylische Polyol auf die Weise her, daß man ein Gemisch von 120 Gewichtsteilen Acrylsäure, 40 Gewichtsteilen Hydroxyäthylacrylat, 1 840 Gewichtsteilen Äthylacrylat, 12 Gewichtsteilen Azo-bis-isobutyronitril und 200 Gewichtsteile N-Methylpyrrolidon langsam unter Stickstoff 600 Gewichtsteile



N-Methylpyrrolidon in einem geeigneten Reaktionsgefäß zusetzt. Das Einleiten des Gemisches ist nach drei Stunden beendet. Danach gibt man bei einer Temperatur von 120°C ein Gemisch von 60 Gewichtsteilen N-Methylpyrrolidon und 3 Gewichtsteilen Azo-bis-isobutyronitril und dann noch 3,6 Gewichtsteile Bis-peroxyisopropylcarbonat zu. Man kühlt das Reaktionsgemisch dann auf Raumtemperatur ab. Das erhaltene acrylische Polyol enthält 69,4 % Gesamtfeststoffe und hat die Säurezahl 32,1 und die Hydroxylzahl 8,4.

Man gibt das Carbonsäuregruppen enthaltende Voraddukt in einen ausgekleideten Farbkanister, der eine wässrige Lösung von 12,5 Gewichtsteile Triäthylendiamin, das für eine 80 %ige theoretische Neutralisation ausreicht, 14,6 Gewichtsteile einer 85 %igen wässrigen Lösung von Hydrazinhydrat und 340 Gewichtsteile deionisiertes Wasser enthält. Das Voraddukt dispergiert und die Viskosität steigt in dem Maß an, in dem es zugesetzt wird. Um sie zu senken, gibt man weitere 150 Gewichtsteile entionisiertes Wasser zu. Die erhaltene Dispersion hat eine gebrochen weiße Farbe.

Man bringt aus der Dispersion mit einem Ziehgerät einen 0,0762 mm starken Überzug auf eine Stahlplatte auf und härtet den Überzug 20 Minuten bei 93°C. Er hat die Sward-Härte 32 und dabei eine gute Beständigkeit gegen Aceton.

Man setzt 40 g einer Dispersion 1,3 Gewichtsteile eines unter der Bezeichnung CYMEL 370 im Handel erhältlichen Melamin-Formaldehyd-Harzes als Härter zu, bringt das mit dem Härter versetzte Harz auf eine Stahlplatte auf, stellt mit einem Ziehgerät einen 0,0762 mm starken Überzug her und härtet den Überzug 30 Minuten bei 89°C. Er hat eine gute Beständigkeit gegen Aceton und die Sward-Härte 22. 609850/1085

Beispiel 15

Man stellt aus 256 Gewichtsteilen Poly( $\epsilon$ -caprolacton)-diol, 110 Gewichtsteilen Fettsäureester des Pentaerithrits, 174 Gewichtsteile HYLENE W, 0,27 Gewichtsteile Dibutylzinn-dilaurat und 180 Gewichtsteile N-Methylpyrrolidon ein Carbon-säuregruppen und NCO-Gruppen enthaltendes Voraddukt her.

Man stellt das für das Voraddukt verwendete Poly( $\epsilon$ -capro-lacton)diol wie im Beispiel 1 beschrieben durch Ringöffnung von  $\epsilon$ -Caprolacton mit in einem molaren Verhältnis von 1 : 10 angewandten Dimethylolpropionsäure her.

Man stellt den Fettsäureester auf die Weise her, daß man 717 Gewichtsteile Pentaerithrit, 2 695 Gewichtsteile Saflor-fettsäure und 122 Gewichtsteile Xylol in einen 5 Liter-Kol-ben gibt und unter Rückfluss kocht, bis eine Säurezahl von weniger als 5 erreicht ist.

Zur Herstellung des Voradduktes erwärmt man das eingangs des Beispiels genannte Gemisch etwa 3 1/2 Stunden unter Stick-stoff auf 90°C.

Man gibt 360 Gewichtsteile des Voradduktes in einen ausge-kleideten Farbkanister, der eine Lösung von 7,8 Gewichts-teilen Triäthylendiamin in 410 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser enthält. Die genannte Triäthylendiaminmenge reicht für 70 % der theoretischen Neutralisation aus. Das Harz disper-giert und die Viskosität steigt in dem Maße an, in dem das

609850/1085

Harz zugesetzt wird. Um sie zu senken, gibt man weitere 100 Gewichtsteile Wasser zu. Die erhaltene Dispersion ist leicht wolkig.

Man setzt der Dispersion 7,5 Gewichtsteile einer 85 %igen wässrigen Lösung von Hydrazinhydrat und ausserdem 7,5 Gewichtsteile deionisiertes Wasser tropfenweise zu. Bei der Zugabe des Hydrazinhydrats nimmt die Viskosität ab und beginnt dann zu steigen. Man setzt 50 Gewichtsteile Wasser zu, um die Viskosität herabzusetzen. Die erhaltene Dispersion enthält 30 % Gesamtfeststoffe und hat eine Brookfield-Viskosität von 3 850 cp bei 100 Umdrehungen pro Minute und den pH-Wert 7,9. Das Harz ist ungeliert und frei von nicht-umgesetzten NCO-Gruppen.

Man wiederholt das Dispergieren und Neutralisieren nach der beschriebenen Arbeitsweise, verwendet aber nur 4,5 Gewichtsteile Triäthylendiamin, was für eine 40 %ige Neutralisation ausreicht. Die erhaltene Dispersion hat eine viel niedrigere Viskosität, nämlich eine Brookfield-Viskosität von 130 cp bei 100 Umdrehungen pro Minute. Das Harz enthält 34,5 % Gesamtfeststoffe, erweist sich als stabil und hat eine gebrochen weiße Farbe. Die Dispersion hat den pH-Wert 7,8.

### Beispiel 16

Man stellt einen selbsthärtenden, blockierte Isocyanatgruppen enthaltenden Polyurethanharnstofflack wie folgt her:

Man dispergiert und neutralisiert 300 Gewichtsteile eines nach Beispiel 3 hergestellten Voradduktes, das Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthält, bei 50°C in einer Lösung von 10,4 Gewichtsteilen Triäthylendiamin in 295 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser. Die erhaltene Dispersion ist praktisch klar. Der Dispersion, die eine Temperatur von 46°C hat, werden 22,1 Gewichtsteile Methyläthylketoxim zur Blockierung restlicher NCO-Gruppen zugesetzt. Die erhaltene Dispersion enthält 37 % Gesamtfeststoffe und hat den ph-Wert 8,0 und eine Brookfield-Viskosität von etwa 530 cp bei 100 Umdrehungen pro Minute. Das Harz ist ungeliert und frei von nicht-umgesetzten NCO-Gruppen. Wenn man das Harz auf eine Stahlplatte aufträgt und 30 Minuten eine Hitze von 121°C anwendet, erhält man einen gehärteten Überzug, der gegen Lösungsmittel beständig ist.

### Beispiel 17

Man dispergiert und neutralisiert 410 Gewichtsteile des nach Beispiel 3 hergestellten, Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthaltenden Voradduktes auf die Weise, daß man ihm bei 80 bis 90°C unter Rühren eine Lösung von 15,5 Gewichtsteilen Triäthylendiamin in 418 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser zusetzt.

609850/1085

Man lässt dann 37 Gewichtsteile N-(2-Aminoäthyl)-3-aminopropyltriäthoxysilan und 37 Gewichtsteile N-Methyl-2-pyrrolidon in die neutralisierte Dispersion eintropfen und setzt ihr ferner zur Verdünnung 130 Gewichtsteile de-ionisiertes Wasser zu.

Die fertige Dispersion hat eine Viskosität von 460 cp bei 100 Umdrehungen pro Minute, wobei sich zeigt, daß sie kleine Harzteilchen enthält. Sie enthält 31,7 % Gesamt-feststoffe und hat einen pH-Wert von 8,20.

Der Kettenverlängerer führt in das Polymere Alkoxysilangruppen ein, die durch die Reaktion mit anderen im Polymeren enthaltenen Gruppen die Herstellung vernetzter Überzüge gestatten. Solche Überzüge erhält man, wenn man eine beschichtete Platte 30 Minuten auf 121°C erhitzt.

#### Beispiel 18

Man trägt aus dem Harz nach Beispiel 6 eine 0,0762 mm starke Schicht auf eine Glasplatte auf, legt die beschichtete Glasplatte dann in einen 800 Watt Mikrowellenofen und bestrahlt den Überzug 5 Minuten lang in einem 30 Sekunden-Zyklus. Man erhält einen harten und gegen Lösungsmittel beständigen Überzug.

### Beispiel 19

Man stellt aus 100 Gewichtsteilen des Harzes nach Beispiel 6, 14 Gewichtsteile  $\text{TiO}_2$ , 17 Gewichtsteile 2-Äthylhexanol und 240 Gewichtsteile Wasser ein Überzugsbad her und trägt daraus durch elektrische Ablagerung bei 250 Volt und einer Temperatur von  $27^\circ\text{C}$  Filme von einer Stärke von 0,2032 mm auf unbehandelte Aluminiumplatten auf. Unter gleichen Bedingungen erhält man bei 150 Volt Filme von einer Stärke von 0,1062 mm. Wenn man die beschichteten Platten 20 Minuten bei einer Temperatur von  $93^\circ\text{C}$  lagert, bilden sich sehr harte, glatte und halbgänzende Überzüge. Gleiche Ergebnisse erzielt man, wenn man als Beschichtungsunterlagen phosphatierte Stahlplatten verwendet, die mit Chromsäure gespült worden sind.

### Beispiel 20

Man stellt auf die folgende Weise einen kationischen Polyurethanharnstofflack her:

Man füllt 400 Gewichtsteile eines Poly(1,4-butandioladipats) mit dem Molekulargewicht 1 000 zusammen mit 85,7 Gewichtsteile Methyldiäthanolamin, 0,44 Gewichtsteile Dibutylzinndilaurat als urethanbildenden Katalysator, 3,88 Gewichtsteile N-Methylpyrrolidon als Lösungsmittel und 419 Gewichtsteile HYLENE W in ein geeignetes Reaktionsgefäß ein, erwärmt das Reaktionsgemisch unter Stickstoff 4 1/2 Stunden lang auf  $95^\circ\text{C}$ , kühlt danach auf Raumtemperatur ab und quaterniert

das entstandene NCO-Polymere mit 100,8 Gewichtsteilen Dimethylsulfat. Man gibt das Quaternierungsmittel tropfenweise zu. Nach der Quaternierung verdünnt man das NCO-Gruppen enthaltende Polymere mit 280 Gewichtsteilen N-Methylpyrrolidon. Man dispergiert das verdünnte Polymere und gibt die Dispersion zur Verlängerung seiner Kette in eine Lösung von 24 Gewichtsteilen Hydrazinhydrat in 1 245 Gewichtsteilen deionisiertem Wasser. Das Gemisch dispergiert sehr gut. Seine Viskosität erhöht sich bei Halbzeit der Zugabe. Um sie zu senken, setzt man während der Zugabe des Polymeren zur Lösung des kettenverlängernden Mittels daher weitere 2 500 Gewichtsteile Wasser zu. Die fertige Dispersion enthält 19,8 % Gesamtfeststoffe und hat den pH-Wert 6,75 und bei 23°C eine Brookfield-Viskosität von 4 200 cp bei 1000 Umdrehungen pro Minute.

#### Beispiel 21

Man stellt aus 1 645 Gewichtsteilen HYLENE W, 1 200 Gewichtsteilen eines unter der Bezeichnung PCP-0230 handelsüblichen Poly( $\epsilon$ -caprolacton)diols mit dem Molekulargewicht 1 200, 1 200 Gewichtsteilen des unter der Bezeichnung FORMREZ L 4-55 handelsüblichen 1,6-Hexandioladipats mit dem Molekulargewicht 1 000, 100 Gewichtsteile des unter der Bezeichnung Ester Diol 204 handelsüblichen Esters aus Neopentylglycol und Hydroxypivalinsäure, 324 Gewichtsteilen Dimethylolpropionsäure, 2,8 Gewichtsteilen Dibutylzinndilaurat und 1 546 Gewichtsteilen m-Pyrol auf die folgende Weise ein Carbonsäuregruppen und NCO-Gruppen enthaltendes Voraddukt her:

609850/1085

Man erwärmt das aus den genannten Komponenten bestehende Gemisch auf 78°C, setzt 88 Gewichtsteile Trimethylolpropan zu, erhöht die Temperatur in 30 Minuten auf etwa 100°C und setzt danach 132 Gewichtsteile eines unter der Bezeichnung PCP-0301 handelsüblichen Polycaprolactontriols mit einem Molekulargewicht von etwa 300 zu. Man hält das Reaktionsgemisch etwa eine Stunde lang bei einer Temperatur zwischen 90 und 100°C, wobei sich die Viskosität des Harzes auf 52,7 Sekunden nach Gardner-Holdt erhöht. Danach gibt man 10 Gewichtsteile des Harzes und 5 Gewichtsteile N-Methylpyrrolidon zu einer Lösung von Dimethyläthanolamin und Hydrazinhydrat, um das Voraddukt zu dispergieren, zu neutralisieren und um seine Kette zu verlängern. Wenn die Zugabe des Hydroxylgruppen, NCO-Gruppen und Carbonsäuregruppen enthaltenden Voraddukts beendet ist, setzt man Hydroxyäthyläthylenamin zu und lässt es, um die Verträglichkeit und das Haftvermögen des Harzes zu verbessern, eine Stunde lang bei 80°C mit freien Carboxylgruppen reagieren.

Man setzt dem Hydroxylgruppen enthaltenden Voraddukt nach diesem Beispiel 25 Gew. % eines Kondensationsproduktes aus der Methylolverbindung von Melamin und Formaldehyd bekannt unter der handelsüblichen Bezeichnung CYME 370 als Härter zu. Wenn man aus dieser aus Harz und Härter bestehenden Zubereitung einen Film auf eine Unterlage aus Stahl aufsprüht und 30 Minuten bei 121°C härtet, erhält man einen harten, glänzenden elastomeren Überzug von einer Stärke von 0,0381 mm. Er hat die Sward-Härte 26 und "the reverse impact von 160 inch-pounds" nach Gardner.



### Beispiel 22

Zur Herstellung eines Hydroxylgruppen enthaltenden kationischen Harzes setzt man ein quaternäres Ammoniumpolyol mit einem Polyisocyanat um. Man stellt das quaternäre Ammoniumpolyol auf die Weise her, daß man 89 Gewichtsteile Dimethyläthanolamin mit 51 Gewichtsteilen einer 90 %igen wässrigen Ameisensäurelösung etwa 30 Minuten lang bei 120°C exotherm umsetzt, danach auf 100°C kühlt, das Reaktionsgemisch dann mit 116 Gewichtsteilen Phenylglycidyläther etwa 20 Minuten lang bei 150°C exotherm umsetzt und das Reaktionsprodukt auf Raumtemperatur abkühlt. Das erhaltene quaternäre Ammoniumdiol hat die Hydroxylzahl 244.

Man stellt das kationische Harz auf die Weise aus 135,3 Gewichtsteilen des quaternären Ammoniumpolyols, 275,0 Gewichtsteilen eines 1,4-Butandioladipats mit dem Molekulargewicht 1000, 27,5 Gewichtsteile eines unter der Bezeichnung CARBOWAX 200 handelsüblichen Polyäthylenglycols mit dem Molekulargewicht 200, 375,5 Gewichtsteile des als HYLENE W handelsüblichen 4,4'-Methylen-bis(cyclohexylisocyanats) und 530 Gewichtsteilen N-Methylpyrrolidon her, daß man die genannten Verbindungen mischt, zur Herstellung eines teilweise umgesetzten, NCO-Gruppen enthaltenden Polymeren eine Stunde lang auf 60°C erwärmt, das Reaktionsgemisch dann kühlt und, um die Kette des teilweise umgesetzten Polymeren zu verlängern, in 960 Gewichtsteilen deionisiertes Wasser gibt, dem 2,6 Gewichtsteile Hydrazinhydrat zugesetzt sind. Nach dem Rühren bildet das kettenverlängerte Material eine sehr feine Dispersion von niedriger Viskosität.

Man härtet 50 Gewichtsteile der wässrigen Polyurethan-dispersion nach Beispiel 22 mit 6 Gewichtsteilen des unter der Bezeichnung CYMEL 370 handelsüblichen Melamin-Formaldehyd-Kondensationsproduktes, trägt das Gemisch mit einem Ziehgerät in Form eines 0,0762 mm starken Films auf eine Stahlplatte auf und härtet diesen 30 Minuten bei 125°C. Man erhält einen flexiblen, schlagzähen Überzug mit der Sward-Härte 12.

Patentansprüche:

1. Eine nicht-sedimentierende wässrige Dispersion eines nicht-gelierten, in Abwesenheit eines zugesetzten Emulgators dispergierbaren Polyurethans, dessen Herstellung dadurch gekennzeichnet ist, dass man

(A) ein Polymeres, das neben NCO-Gruppen Salzgruppen mit einwertigen Gegenionen enthält, das ein Salzgruppen-Äquivalenzgewicht von 6000 oder weniger hat, das praktisch frei von hochaktivem Wasserstoff ist und das aus

(1) einem organischen Polyisocyanat und

(2) einer aktiven Wasserstoff in einer Menge von mindestens zwei Wasserstoffatomen pro Molekül enthaltenden Verbindung

hergestellt ist, wobei das organische Polyisocyanat und die hochaktiven Wasserstoff enthaltende Verbindung eine Gesamtmenge von nicht mehr als einem Gramm-Mol Verbindungen enthält, die eine Funktionalität von 3 oder mehr auf 500 g des organischen Polyisocyanats und der aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung haben, und wobei die NCO-Gruppen des unter (1) genannten Polyisocyanats zum aktiven Wasserstoff der unter (2) genannten Verbindung ein Äquivalenzverhältnis von mindestens 4:3 hat, in Gegenwart eines wässrigen Mediums, in dem Wasser der Hauptbestandteil ist, mit

(B) einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung, in der der aktive Wasserstoff mit den NCO-Gruppen schneller reagiert als Wasser, zu einem Polyurethan mit einer inneren Viskosität von weniger als 2,0 dl/g

umsetzt.

2. Das Produkt nach Anspruch 1, in dem die Salzgruppen saure Salzgruppen sind.
3. Das Produkt nach Anspruch 1, in dem die Salzgruppen kationisch sind.
4. Das Produkt nach Anspruch 1, in dem das organische Polyol mindestens zum Teil ein Polyesterpolyol enthält.
5. Das Produkt nach Anspruch 1, in dem (B) ein primäres oder sekundäres Polyamin ist.
6. Das Produkt nach Anspruch 1, in dem (B) Hydrazin, ein substituiertes Hydrazin oder ein Reaktionsprodukt des Hydrazins ist.
7. Das Produkt nach Anspruch 1, in dem (B) ein Alkanolamin ist.
8. Das Produkt nach Anspruch 1, in dem das Polyurethan Reste von ungesättigten Fettsäuren enthält.

9. Das Produkt nach Anspruch 1, in dem das Molekül des Polymeren härtende Gruppen enthält.
10. Das Produkt nach Anspruch 9, in dem die härtenden Gruppen N-Alkoxymethylreste, blockierte Isocyanatreste, maskierte Isocyanatreste, Alkoxysilanreste, Epoxyreste und Reste mit äthylenischer Doppelbindung sind.
11. Das Produkt nach Anspruch 1, dem als weitere Komponente ein Härter zugesetzt ist.
12. Die Zubereitung nach Anspruch 11, in dem das Polyurethan nach (A) Hydroxylgruppen enthält.
13. Die Zubereitung nach Anspruch 12, in der als Härter Aminoplaste, Polyisocyanate, Phenolharze oder Epoxygruppen enthaltende Stoffe enthalten sind.
14. Eine stabile wässrige Dispersion eines nicht-gelerten, in Abwesenheit eines zugesetzten Emulgators dispergierbaren Polyurethans, dessen Herstellung  
d a d u r c h     g e k e n n z e i c h n e t  
ist, dass man  
(A) ein teilweise umgesetztes Polymeres, das neben NCO-Gruppen Salzgruppen und in der Form von Hydroxylgruppen, Thiogruppen sowie primären und sekundären Aminen hochaktiven Wasserstoff ent-

hält und ein Wasserstoff-Äquivalenzgewicht von 10000 oder weniger hat, in einem wässrigen Medium, in dem Wasser der Hauptbestandteil ist, mit (B) einer aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung, die mindestens ein mit den NCO-Gruppen schneller als Wasser reagierendes Wasserstoffatom hat, zu einem Polyurethan mit einer inneren Viskosität von 4 dl/g

umsetzt.

15. Das Produkt nach Anspruch 14, in dem die Salzgruppen saure Salzgruppen sind.
16. Das Produkt nach Anspruch 14, in dem die Salzgruppen kationisch sind.
17. Das Produkt nach Anspruch 14, in dem (B) ein primäres oder sekundäres Polyamin ist.
18. Das Produkt nach Anspruch 14, in dem (B) Hydrazin, ein substituiertes Hydrazin oder ein Reaktionsprodukt des Hydrazins ist.
19. Das Produkt nach Anspruch 14, in dem (B) ein Alkanolamin ist.
20. Das Produkt nach Anspruch 14, in dem das Polyurethan Reste von ungesättigten Fettsäuren enthält.

21. Das Produkt nach Anspruch 14, in dem das Molekül des Polymeren härtende Gruppen enthält.
22. Das Produkt nach Anspruch 21, in dem die härtenden Gruppen N-Alkoxymethylreste, blockierte Isocyanatreste, maskierte Isocyanatreste, Alkoxysilanreste, Epoxyreste und Reste mit äthylenischer Doppelbindung sind.
23. Das Produkt nach Anspruch 14, dem als weitere Komponente ein Härter zugesetzt ist.
24. Die Zubereitung nach Anspruch 23, in der als aktiver Wasserstoff Hydroxylgruppen und als Härter Amino-plaste, Polyisocyanate oder Phenolharze enthalten sind.